
UC-NRLF
B 3 959 092


CHEMISTRY
LIBRARY







Band 44. *Heft 1.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Frankfurt a. M., K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Clausthal, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 22. Februar 1905. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. *Einzelpreis dieses Heftes* M. 2.50.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 11. Februar 1905):

F. Haber und G. van Oordt, Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen. (31. Januar 1905.)
E. Berl, Die Arsensäureanhydrid-Katalyse des Schwefeltrioxyds. (1. Febr. 1905.)
F. Mylius und R. Dietz, Über das Chlorzink. (1. Februar 1905.)
F. Mylius und A. Meusser, Über die Anwendbarkeit von Quarzgeräten im Laboratorium. (1. Februar 1905.)
A. Gutbier und G. Hofmeier, Weitere Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide. (11. Februar 1905.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Frankfurt a. M., K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Vierundvierzigster Band.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1905.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 22. Februar 1905.

Heft 2.

Ausgegeben am 4. März 1905.

Heft 3.

Ausgegeben am 24. März 1905.

Heft 4.

Ausgegeben am 4. April 1905.



Pyridin als Lösungs- und Ionisierungsmittel für anorganische Metallsalze.[1]

Von

JOHANNES SCHROEDER.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[2] ist eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, die in der Absicht angestellt wurden, die Ergebnisse der Ionentheorie auf Lösungen von Metallsalzen in Pyridin anzuwenden. Dabei sollten durch rein chemische Umsetzungen die vermuteten Beziehungen bewiesen und die nach physikalisch-chemischen Methoden erlangten Resultate in wünschenswerter Weise ergänzt werden. Denn trotz der grofsen Zahl der — besonders von amerikanischen Forschern — veröffentlichten Arbeiten ist es leider auch bis jetzt noch nicht möglich, aus den, nach physikochemischen Methoden erhaltenen Versuchsergebnissen mit Sicherheit auf eine Ionisation der gelösten Salze in nichtwässerigen Lösungen zu schliefsen, da die Leitfähigkeitsmessungen mit den Resultaten aus den Siede-

[1] Diese Arbeit ist ein Auszug einer im März 1904 fertiggestellten Habilitationsschrift „Chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin". Längerer Aufenthalt im Ausland machte es mir seither unmöglich, die Ergebnisse zur Veröffentlichung kurz zusammenzufassen. J. S.

[2] SCHROEDER, Reaktionen von Metallsalzen in Pyridin. Diss. Giefsen 1901. Im Auszug mitgeteilt von NAUMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 4609.

punktserhöhungen keine Übereinstimmung zeigen. Den Dissoziationsgrad gelöster Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungsmitteln zu berechnen, erscheint einstweilen ausgeschlossen; „die absoluten Gröfsen der Äquivalentleitfähigkeit geben nur eine ganz unsichere Schätzung für den Dissoziationsgrad und besagen, streng genommen, nicht mehr, als dafs überhaupt Ionen in einer Lösung vorhanden sind.“

Die meisten chemischen Umsetzungen, die im Gebiete der analytischen Chemie wässeriger Lösungen in Betracht kommen, sind Ionenreaktionen, die in unendlich kurzer Zeit zu einem Gleichgewichtszustande führen. Diese Beobachtung berechtigt zu dem Schlusse, „dafs überhaupt jede Reaktionsfähigkeit dem Vorhandensein von Ionen zuzuschreiben ist. Einen Beleg dafür hat man darin gesehen, dafs die Reaktionen zwischen Nichtelektrolyten meist aufserordentlich langsam verlaufen, entsprechend einer unmefsbar kleinen, doch aber nicht völlig fehlenden Dissoziation.“[1]

Nach dieser Annahme ist es möglich, die Anwesenheit von Ionen zu erkennen aus der Fähigkeit gelöster Stoffe, sich mit anderen ebenfalls in Lösung befindlichen Stoffen umzusetzen. Die Fällungsreaktionen, die in verschiedenen Lösungsmitteln angestellt worden sind, beweisen, dafs in den untersuchten Beispielen ein Zerfall der gelösten Metallsalze — auch in Pyridin — angenommen werden mufs.[2] Über den Grad der Dissoziation können allerdings keine Angaben gemacht werden, doch genügt es einstweilen, wenn überhaupt die Möglichkeit chemischer Umsetzungen auch in den Fällen erwiesen werden kann, wo physikochemische Messungen augenscheinlich versagen oder zu widersprechenden Resultaten führen. Die Annahme, dafs — wenn man die chemischen Umsetzungen als Ionenreaktionen auffafst — die in Pyridin gelösten Salze dissoziiert sein müssen, findet eine Bestätigung in den Leitfähigkeitsmessungen[3], die für einige Salze angegeben sind und in der Dielektrizitätskonstanten[4] des Lösungsmittels selbst. Ihr Wert kommt dem für flüssiges Schwefeldioxyd — in dem eine Ionenspaltung als sicher gilt — so nahe, dafs auch dem Pyridin dissoziierende Kraft nicht abgesprochen werden kann.

In vorliegender Arbeit ist versucht worden, das Vorhandensein einer Dissoziation einer weiteren Anzahl Metallsalze qualitativ durch

---

[1] Abegg, Theorie der elektr. Dissoziation 1903, S. 109.

[2] Schroeder, Diss., S. 46.

[3] S. 7, 9, 20 u. 27.

[4] Abegg, l. c. S. 100.

Reaktionen und Molekulargewichtsbestimmungen festzustellen. Zwar sind von WERNER[1] die Molekulargröfsen einiger Salze ermittelt worden, aus denen sich ein Zerfall der gelösten Metallsalze nicht erkennen läfst. Die meisten Werte dieses Autors habe ich nachgeprüft, kann sie aber nur teilweise bestätigen, wie auch schon SPERANSKY und GOLDBERG[2] andere Resultate erhalten haben.

Ausführung der Untersuchungen.

I. Reinigung und Eigenschaften des zu den Versuchen benützten Pyridins.

Das zur Untersuchung nötige Pyridin war von C. A. F. KAHLBAUM-Berlin bezogen. Es ist im Preisverzeichnis der Firma als Pyridin II bezeichnet, demnach nicht frei von homologen Basen, deren Anwesenheit aber, wie aus den späteren Mitteilungen hervorgeht, für den Verlauf der Reaktionen bedeutungslos ist. Um event. noch vorhandenes Wasser zu entfernen, wurde mit festem Kaliumhydrat getrocknet und fraktioniert destilliert. Zu den qualitativen Reaktionen kam die bei 114—116° übergehende Fraktion zur Verwendung; für die Molekulargewichtsbestimmungen wurde diese nochmals destilliert und nur der zwischen 115.4 und 115.8° übergehende Anteil benutzt. Das Destillat hatte das spez. Gewicht 0.9827. Es wurde in dunklen Glasflaschen aufbewahrt.

Um zur Ermittelung der molekularen Siedepunktserhöhung und zur Prüfung der titrimetrischen Bestimmungsmethoden des Pyridins eine Versuchsflüssigkeit gröfster Reinheit zu haben, wurden 500 g des Pyridins „KAHLBAUM“ fraktioniert. Der Siedepunkt war fast konstant 115°, das spez. Gewicht wie oben.

Zur quantitativen Bestimmung des Pyridins in wässerigen Mischungen, wie auch in seinen Metallsalzdoppelverbindungen sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, die, um den Grad der Genauigkeit der einzelnen Bestimmungsmethoden festzustellen und dann auch die Reinheit des Versuchspyridins zu ermitteln, nachgeprüft wurden.

SCHULZE[3] gründet seine Bestimmungsmethode des Pyridins auf die Fällbarkeit von Ferrisalzen als Ferrihydroxyd durch wässerige

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 18.

[2] Ref.: *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1901), 369.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20** (1887), 3391.

Pyridinlösungen; das ausgeschiedene Ferrihydrat wird dann mit Normalsäure bis zur vollständigen Auflösung titriert und als Endpunkt der Reaktion das Verschwinden des Hydrats angesehen. Die von SCHULZE mitgeteilten Versuchszahlen geben — wenn man auf Prozent umrechnet — so erhebliche Abweichungen, daſs die Methode zu genaueren Bestimmungen ungeeignet erschien. Da sich auſserdem das Eisenhydroxyd etwas in dem Eisenchlorid zu lösen scheint, so müssen die Resultate zu niedrige Werte ergeben. — Auch die von SCHMIDT[1] vorgeschlagenen Indikatoren Cochenille- und Campecheholztinktur, sowie das für die Titration von verdünnten Ammoniaklösungen von BRÜCK[2] empfohlene Jodeosin, erwiesen sich als nicht brauchbar, da mit allen der Farbumschlag undeutlich ist. Die besten Resultate, die allerdings auch noch bis zu 1% Abweichungen zeigen, erhielt ich nach W. LANGS[3] Verfahren, das in einigen Punkten abgeändert wurde. Die abgewogene Menge pyridinhaltiger Substanz wird in kleine Glasflaschen mit eingeschliffenen Stopfen gebracht, mit einem Tropfen sehr verdünnten Methyloranges versetzt und dann mit $n/10$ Salzsäure bis zur deutlichen Rosafärbung titriert. Um den Neutralisationspunkt genau festzustellen, läſst man 1—2 ccm $n/10$ Salzsäure im Überschuſs zu und titriert mit Pyridinlösung von bekanntem Gehalte zurück. Nach diesem Verfahren erhielt ich folgende Werte:

Abgewog.	6.9864 g	Pyridin,	Gefund.	6.9200 g	Diff.	— 0.95 %
„	0.2780 „	„	„	0.2760 „	„	— 0.72 „
„	0.2794 „	„	„	0.2765 „	„	— 1.07 „

Nach diesen Ergebnissen, darf das Pyridin „KAHLBAUM“ wohl als chemisch rein angesprochen werden.

Das gewöhnliche Handelspyridin, Pyridin II, und auch der zwischen 115 und 117° übergehende Anteil desselben ergaben zu hohe Werte, die durch die Anwesenheit der Homologen des Pyridins bedingt sind.

Abgewog.	7.566 g	Pyridin,	Gefund.	7.821 g	Diff.	+ 3.44 %
„	6.783 g	„	„	6.873 g	„	+ 1.33 „

Zur Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung wurde das Pyridin „KAHLBAUM“, in einer anderen Ver-

[1] „Lehrbuch der pharm. Chemie“, 4. Aufl., 1901, S. 1327.
[2] C. BRÜCK, „Hydrolyse“ . . . ., Diss. Gieſsen 1903.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21** (1888), 1579.

suchsreihe aber auch das gewöhnliche Pyridin benutzt, ohne dafs ein Unterschied in den erhaltenen Werten zu bemerken ist. Ein konstantes Sieden erfordert bei beiden längere Zeit; es dauert bei der reinen Lösung manchmal eine Stunde, bis der Quecksilberfaden auf demselben Skalenteile stehen bleibt und demnach konstante Temperatur anzeigt. Als Beispiel diene folgende Zahlenreihe, deren Glieder in 2 Minuten Zwischenpause mit der Lupe abgelesen wurden. (Die Zahlen bedeuten Skalenteile eines BECKMANNschen Thermometers.)

Tabelle 1.

Siedepunkt des reinen Pyridins.

I.	II.	III.
0.640	0.770	0.760
0.630	0.750	0.770
0.690	0.760	0.770
0.650	0.745	0.770
0.690	0.750	0.760
0.730	0.760	0.765
0.710	0.765	
0.740	0.760	
0.740	0.770	
0.760	0.740	

Bei der Berechnung des mittleren Siedepunktes wurden die ersten 10 Ablesungen nicht berücksichtigt, aus den anderen ergibt sich als Mittel 0.760.

Die molekulare Siedepunkserhöhung ist bereits von einer ganzen Anzahl Forschern bestimmt, aber nie zu demselben Werte gefunden worden. WERNER[1] gibt die Zahl 30.07 an, die zu hoch zu sein scheint; INNES[2] findet 29.5; SPERANSKY und GOLDBERG[3] nehmen 28.14 an; KAHLENBERG[4] berechnet 28.8. Diesem Werte kommt meine Zahl 28.5, die mit Diphenylamin und Anthrazen festgestellt wurde, sehr nahe. Sie wird noch bestätigt in einer neuesten Arbeit von CONSTAM und WHITE[5], die aus der bekannten Formel $\frac{0.02 \cdot T^2}{W}$ für Pyridin 28.4 finden. Zur Berechnung der Molekulargewichte wird daher der Wert $C = 28.5$ zugrunde gelegt.

Um festzustellen, ob Pyridin in reinem Wasser polymerisiert

[1] *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 19.
[2] Ref.: *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 633.
[3] *Chem. Centrbl.* **1901** I, 659.
[4] Ref.: *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 116.
[5] Ref.: *Zeitschr. phys. Chem.* **47** (1904), 126.

ist, wurde sein Molekulargewicht in Wasser bestimmt. Der erhaltene Wert ist normal, wie aus folgenden Tabellen hervorgeht.

Tabelle 2.

Mol.-Gew. des Pyridins in Wasser.

I. Versuch.

Nr.	Abgewogene Menge Pyridin = G_1	Prozent Gehalt	Depression	Molekulargewicht	Abgewogenes Lösungsmittel G
1	0.4204	1.024	0.230	82.44	41.02
2	0.7548	1.840	0.400	85.10	—
3	1.1002	2.681	0.570	87.00	—

II. Versuch.

Nr.	G_1	p	Δ	M.-G.	G
1	0.1903	0.4366	0.110	73.66	43.58
2	0.5248	1.2040	0.270	82.48	—

Hieraus ergibt sich als Mittelwert für das Molekulargewicht des Pyridins 82.13. Diese Zahl stimmt mit dem theoretischen Werte 79.09 genügend genau überein.

Vorläufige Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind und über die in einer späteren Arbeit eingehend berichtet werden soll, scheinen ferner zu bestätigen, dafs geringe Mengen Pyridin den Dissoziationsgrad von in Wasser gelösten Elektrolyten nur ganz unwesentlich beeinflussen, gröfsere Quantitäten aber zu merkwürdigen Anomalien und Gleichgewichtszuständen führen.

II. Bestimmung der Löslichkeit von Salzen in Pyridin.

Die Salze, deren Verhalten in Pyridin in vorliegender Arbeit untersucht worden ist, waren grofsenteils von E. Merck-Darmstadt oder Kahlbaum-Berlin bezogen. Leichtzersetzliche Stoffe wurden kurz vor der Verwendung hergestellt.

Ein ausführliches Verzeichnis aller untersuchten Stoffe befindet sich in der zitierten Dissertation.[1] Zur quantitativen Löslichkeitsbestimmung wurde folgende Versuchsanordnung getroffen, die gestattete, zu gleicher Zeit eine gröfsere Zahl von Löslichkeiten bei konstanter Temperatur zu ermitteln.

[1] S. auch Naumann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 4609.

Ein grofser viereckiger Kasten aus Zinkblech, der zum Schutz gegen Wärmeabgabe und -aufnahme mit dicken Asbestschichten umkleidet ist und von vier Metallfüfsen getragen wird, enthält das Kühlwasser, dessen Temperatur durch kleine Flammen, die unter dem Kasten stehen, lange Zeit auf $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten werden kann. In diesem Wasser sitzen tangential auf einer drehbaren Achse die Messinghülsen, die zur Aufnahme der Reagierzylinder dienen, in denen die Salzlösungen hergestellt werden sollen. Durch einen Schnurlauf mit einer festen Rolle, die an einer Kante des Blechkastens angebracht ist und von der ein Riemen nach einer Transmission führt, verbunden, wird das ganze System durch einen Elektromotor getrieben und eine fortwährende Bewegung der Lösung bewirkt.

Um jeden Zutritt von Wasser, das die Löslichkeit mancher Salze ganz wesentlich verändert, zu vermeiden, wurden die Gläser mit paraffinierten Stopfen verkorkt und über dem Kork und dem Rand des Glases noch mit einer Gummikappe abgedichtet. Wie häufig beobachtet werden konnte, war ein Durchdringen des Wassers durch die Gummihülse, selbst wenn der Apparat zwölf Stunden lang mit der gröfsten Geschwindigkeit lief, vollständig ausgeschlossen.

Die Sättigung nimmt bei den einzelnen Salzen ganz verschieden lange Zeit in Anspruch. So wurden z. B. für Quecksilbercyanid folgende Zahlen erhalten:

Nach zwei Stunden:

1 g $Hg(CN)_2$ braucht zur Lösung 1.563 g 1.528 g Pyridin.

Nach drei Stunden:

1 g $Hg(CN)_2$ braucht zur Lösung 1.533 g 1.555 g Pyridin, woraus sich ergibt, dafs schon nach zwei bis drei Stunden die Lösung bei 18° gesättigt war.

III. Verhalten von Merkurisalzen zu und in Pyridin.

Fast alle Merkurisalze sind in Pyridin leicht löslich und für einige sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften, Leitfähigkeit und Molekulargröfse, wiederholt untersucht worden. Während die Leitfähigkeit der Quecksilbersalze in Wasser zeigt, dafs die Halogenverbindungen des Quecksilbers äufserst wenig in Ionen gespalten sind, ist von Lincolm[1] für das Jodid in Pyridin gute Leitfähigkeit

[1] *Journ. of phys. Chem.* 3 (1899), 457.

ermittelt worden. Auch das Cyanid, dem in wässeriger Lösung überhaupt kein meſsbares Leitvermögen mehr zukommt und das „als Typus einer durch das Fehlen der elektrolytischen Dissoziation reaktionsunfähig gemachten Verbindung angesehen werden kann“,[1] ist in Pyridin ein, wenn auch schlechter, Elektrolyt.

Den aus Leitfähigkeitsmessungen hergeleiteten Schlüssen widersprechen ohne Ausnahme die Resultate aus den Molekulargewichtsbestimmungen. Dieser Umstand deutet wohl darauf hin, daſs die in Pyridin vorliegenden Gleichgewichte wesentlich verwickelter sind, als diejenigen in wässerigen Lösungen und daſs doch an eine Wechselwirkung zwischen gelöstem Salz und Lösungsmittel gedacht werden muſs. Bestätigt wird dieser Schluſs durch das Versuchsergebnis,[2] „daſs weder das Ostwaldsche noch das Rudolphische Verdünnungsgesetz auf nichtwässerige Lösungen anwendbar ist, schon weil die molekularen Leitfähigkeiten oft mit steigender Verdünnung sinken.“

Um ein möglichst vollständiges Bild des Verhaltens der Quecksilbersalze in Pyridin zu erhalten, wurden von allen löslichen Salzen die Molekulargröſsen, die Löslichkeit und das Verhalten sowohl gegen das reine Lösungsmittel, als auch gegen gelöste und eingeleitete gasförmige Reagentien untersucht.

A. Quecksilberchlorid und Pyridin.

Verbindung des Quecksilberchlorids mit Pyridin.

Trockenes Quecksilberchlorid erwärmt sich beim Übergieſsen mit Pyridin stark und geht reichlich in Lösung. Aus der heiſsen Lösung scheiden sich beim Erkalten bis zu 5—6 cm lange spieſsförmige Kristalle aus. Sie wurden abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält durchsichtige Nadeln, die stark nach Pyridin riechen und es leicht abgeben. Schon beim Liegen an der Luft verlieren sie Pyridin und beim vorsichtigen Trocknen im Luftbad bei 35—40° bleibt ein geruchloses weiſses Pulver übrig. — In beiden Fällen ergab die qualitative Analyse die Anwesenheit von Quecksilber, Chlor und Pyridin. Die Produkte sind in Wasser unlöslich, lösen sich dagegen leicht in verdünnten Säuren und in Alkohol. Aus einer alkoholischen Lösung umkristallisiert erhält man nichtriechende kurze Nadeln, die sich schon durch den Schmelzpunkt als mit der bei 35—40° getrockneten Substanz identisch erweisen.

---

[1] Ostwald, „Analyt. Chemie“, 2. Aufl., 1897, S. 160.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899—1900), 384.

Quantitativ wurde festgestellt, dafs dem lufttrockenen Körper die Formel $HgCl_2.2Pyr$ zukommt. Seine Zusammensetzung wird, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, durch Umkristallisieren aus Alkohol derart geändert, dafs ein Molekül Pyridin verloren geht. Während der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz bei 103° liegt, schmilzt das umkristallisierte Produkt erst bei ungefähr 180°.

Analysen der lufttrockenen Kristalle:

	I. Analyse	II. Analyse	Berechn. f. $HgCl_2.2Pyr$
Hg	45.30 %	45.50 %	46.65 %
Cl	15.94 „	15.88 „	16.52 „
Pyr	39.42 „	38.88 „	36.83 „
	100.66 %	100.26 %	100.00 %

Die umkristallisierte Substanz enthielt 19.80 % Chlor und 22.4—23 % Pyridin; das nicht umkristalllisierte, bei 40° getrocknete Pulver ergab 57.23 % Quecksilber und 20.8—22 % Pyridin. Die Theorie verlangt für

	$HgCl_2.Pyr$	Gefunden	
Hg	57.18 %	— %	57.23 %
Cl	20.23 „	19 80 „	— „
Pyr	22.59 „	22.4—23.0 „	20.8—22.0 „
	100.00 %		

Diese Verbindung ist von W. LANG[1] im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege erhalten worden.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids in Pyridin.

Da die Leitfähigkeitsmessungen auf eine Ionisation der Quecksilbersalze[2] in Pyridin schliefsen lassen, so war es von Interesse, die Molekulargröfsen der Salze in Pyridin festzustellen. Von WERNER und seinem Schüler SCHMUJLOW[3] sind zwar schon das Jodid und das Cyanid untersucht worden, doch wurden auch die Werte für diese beiden Salze noch einmal neu bestimmt.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21** (1888), 1586.
[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6** (1899—1900), 384.
[3] *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 20.

Tabelle 3.

Mol.-Gew. des $HgCl_2$.

I. Versuchsreihe.

Nr.	g	p	Δ	M.-G.	G
1	0.0427	0.247	0.025	282.1	17.256
2	0.3652	2.116	0.215	280.5	—
3	0.4319	2.503	0.260	274.4	—
4	0.5681	3.294	0.328	286.1	—
5	0.7219	4.180	0.415	287.3	—
6	0.8166	4.730	0.468	288.2	—

II. Versuchsreihe.

Nr.	g	g	Δ	M.-G.	G
1	0.0399	0.240	0.023	300	16.417
2	0.0692	0.420	0.038	316	—
3	0.0717	0.440	0.047	264.9	—
4	0.1808	1.100	0.108	290.8	—

Nach längerem Sieden sublimiert aus der Lösung etwas Chlorid. Bei der 2. Versuchsreihe ist der Siedepunkt aus unerklärlichen Gründen nicht auf die Dauer konstant.

Aus sämtlichen Zahlen berechnet sich das mittlere Molekulargewicht zu 287. Die Theorie verlangt 271.2; die Differenz ist nicht grofs genug, als dafs mit Sicherheit auf eine Assoziation, Polymerisation oder Ionisation geschlossen werden könnte.

Reaktionen des Quecksilberchlorids in Pyridin.

Zu den Versuchen wurden halbgesättigte Lösungen verwendet. In einigen Fällen erwies es sich, wegen der geringen Löslichkeit der betreffenden Salze in Pyridin, als zweckmäfsig, mit konzentrierteren Lösungen zu arbeiten.

Quecksilberchlorid und Halogene. — Chlor, Brom und Jod sind in Pyridin löslich. Die Lösungen von Brom und Jod haben braunrote Farbe. Mit Quecksilberchlorid in Pyridin geben sie keine sichtbare Umsetzung.

Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoff. — Die Lösung des Sublimats in Pyridin nimmt gasförmigen Chlorwasserstoff reich-

lich auf und es tritt eine geringe Gelbfärbung der vorher farblosen Flüssigkeit ein. Ein Reaktionsprodukt konnte nicht erhalten werden.

Quecksilberchlorid und Schwefeldioxyd. — Trockenes Schwefeldioxyd wirkt nicht ein. Setzt man zu der mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung des Quecksilberchlorids in Pyridin einige Tropfen Wasser, so beginnt eine Reduktion und es wird Kalomel ausgeschieden, der aber durch das vorhandene Pyridin in Quecksilber und Quecksilberchlorid gespalten wird, so dafs als Endprodukte nur metallisches Quecksilber und wenig Chlorid, das in Lösung bleibt, vorhanden sind.

Quecksilberchlorid und Ammoniak. — Selbst in verdünnten Lösungen des Sublimats in Pyridin wird durch trockenes Ammoniakgas sofort ein weifser Niederschlag erzeugt und das Quecksilber vollständig ausgefällt. — Der Niederschlag wurde bei 100° getrocknet. Es resultiert ein mehliges Pulver, das sich in verdünnten Säuren löst. Von Wasser wird es zersetzt und Ammoniumchlorid geht in Lösung, wie nach folgender Gleichung verständlich ist:

$$HgCl_2.2NH_3 = HgNH_2Cl + NH_4Cl.$$

Qualitativ sind Quecksilber, Chlor und NH_3 nachweisbar. Zur quantitativen Bestimmung wurde das Quecksilber durch Glühen mit Kalk ausgetrieben; das Chlor wurde als Chlorsilber gewogen und der Ammoniakgehalt titrimetrisch festgestellt.

	Quecksilberbestimmung.	Chlorbestimmung.
Abgewogen:	1.7620 g Substanz	0.3447 g Substanz
Gefunden:	1.1515 g Hg	0.3207 g Cl worin 0.07694 g Cl
Entsprechend:	65.35 %	23.10 %

Ammoniakbestimmung.

0.1952 g Substanz liefern eine Ammoniakmenge, die 13.2 ccm *n*/10 Schwefelsäure bindet, entsprechend 11.49 % NH_3. Dem Produkt kommt demnach die Formel $HgCl_2.2NH_3$ zu.

	Berechnet für $HgCl_2.2NH_3$:	Gefunden:
Hg	65.60 %	65.35 %
Cl	23.22 „	23.10 „
NH_3	11.18 „	11.49 „
	100.00 %	99.94 %

Quecksilberchlorid und Schwefelwasserstoff. — Trockener Schwefelwasserstoff scheidet aus verdünnten Lösungen von Quecksilberchlorid in Pyridin in dünnen Flocken einen weifsgelben Körper aus, der aber sofort in ein Produkt von schwarzer Farbe übergeht. Leitet man noch weiter Schwefelwasserstoff zu dem schwarzen Niederschlag, so wird seine Farbe heller und es resultiert schliefslich eine rote Masse. Dieselbe bildet sich auch, wenn der schwarze Körper längere Zeit in dem schwefelwasserstoffhaltigen Pyridin gelassen wird.

Es war nicht möglich, die zuerst gebildeten gelbweifsen Flocken zu isolieren, da sie zu schnell in die schwarze Form übergehen. Wie aber in anderen wasserfreien Lösungsmitteln[1] nachgewiesen ist, wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Quecksilberchlorids eine weifse Doppelverbindung von der Formel $HgCl_2.2HgS$ ausgeschieden, die von überschüssigem Schwefelwasserstoff in Äthylacetat und Aceton nicht verändert wird. In wässeriger Lösung und auch in Pyridin wird das Quecksilber aus dem Chlorid durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber quantitativ gefällt, denn sowohl das schwarze wie auch das rote Reaktionsprodukt hat sich als Schwefelquecksilber erwiesen.

Um den schwarzen Niederschlag in gröfserer Menge zu erhalten, wurde auf folgende Weise verfahren: in eine gröfsere Menge Pyridin, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, wurde eine Lösung von Quecksilberchlorid in Pyridin gegossen. Sofort entsteht der schwarze Niederschlag, der möglichst schnell von dem schwefelwasserstoffhaltigen Pyridin zu trennen, mit reinem Pyridin auszuwaschen und bei 100° zu trocknen ist.

Der rote Niederschlag wurde durch Sättigung des in Pyridin gelösten Chlorids mit Schwefelwasserstoff dargestellt. — Qualitativ war bei beiden Produkten nur Quecksilber und Schwefel nachgewiesen, so dafs angenommen werden mufs, es habe sich das Sulfid einmal in der schwarzen, das andere Mal in der roten Form ausgeschieden. Die quantitativen Analysen ergaben für das schwarze Produkt im Mittel 13.40 % Schwefel; für den roten wurde gefunden 13.73 %. Die Theorie verlangt für HgS 13.77 % S, womit die gefundenen Werte übereinstimmen.

Die Gegenwart von freiem Schwefel und freiem Jod hat auf den Verlauf der Reaktion eine eigentümliche Wirkung. Setzt man

[1] Alexander, „Reaktionen in Äthylacetat", Diss. Giefsen 1899, S. 8.

der Lösung des Quecksilberchlorids in Pyridin einige ccm einer verdünnten Lösung von Schwefel oder Jod in Pyridin zu und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich nur die schwarze Modifikation. Dagegen scheint die Anwesenheit von Neutralsalzen die Umsetzung nicht immer in derselben Weise zu beeinflussen. So wurde aus einer Lösung, die Kaliumsulfocyanid enthielt, die rote Modifikation nicht niedergeschlagen, während Lithiumchlorid ihre Bildung nicht verzögert. Auch freier Chlorwasserstoff verhindert die Bildung der roten Modifikation nicht. Die Lösung des Quecksilberchlorids in Pyridin wurde mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet: sofort wird rotes Schwefelquecksilber ausgeschieden. In stark wasserhaltigem Pyridin verläuft die Reaktion wie im wasserfreien Lösungsmittel.

Quecksilberchlorid und Sulfocyanammonium. — Wie aus der Unlöslichkeit des Ammoniumchlorids in Pyridin hervorgeht, mufs es sich ausscheiden, wenn $NH_4^{\cdot}$-Ionen mit Cl'-Ionen zusammentreffen. Der Vorgang wird dargestellt durch die allgemeine Gleichung

$$M^{\cdot} + Cl' + NH_4^{\cdot} + R' = NH_4Cl + M^{\cdot} + R'$$

in der $M^{\cdot}$ ein beliebiges Kation, R' ein Anion bedeutet. Stellt man entsprechende Versuche mit Kalium- oder Silbersulfocyanid an, so ist, da die entsprechenden Chloride löslich sind, eine Umsetzung nicht zu erkennen.

Quecksilberchlorid und Silbersulfat. — Bringt man Lösungen von Sublimat und Silbersulfat in Pyridin zusammen, so wird Quecksilbersulfat ausgeschieden.

Quecksilberchlorid und Zinnchlorür. — Stannochlorid schlägt direkt met. Quecksilber nieder, ohne dafs Kalomelbildung zu erkennen ist.

B. Quecksilberbromid und Pyridin.

Verbindung von Quecksilberbromid mit Pyridin.

Aus einer in der Hitze gesättigten Lösung von Quecksilberbromid in Pyridin scheiden sich beim Erkalten lange Nadeln aus. Sie wurden abfiltriert mit wenig Pyridin ausgewaschen und im Exsikkator in einer Pyridinatmosphäre getrocknet. Durch die qualitative Analyse wurde festgestellt, dafs eine Doppelverbindung von Quecksilberbromid mit Pyridin sich ausgeschieden hat. Das Pyridin erscheint weniger fest gebunden, wie bei der Doppelverbindung

$HgCl_2$.2Pyr, da es schon an der Luft leicht abgespalten wird. Die quantitative Analyse bestätigt für das Produkt die Formel $HgBr_2$.2Pyr.

Molekulargewicht von Quecksilberbromid in Pyridin.

Die Bestimmungen des Molekulargewichts von Quecksilberbromid in Pyridin geben durchweg zu hohe Werte. Auch wurde wiederholt beobachtet, dafs nach Zugabe neuer Mengen Substanz überhaupt keine Erhöhung des Siedepunktes eintrat, sondern die Temperatur sank. Daraus kann geschlossen werden, dafs molekulare Zusammenlagerung von Pyridin mit dem Lösungsmittel wahrscheinlich stattgefunden hat.

Tabelle 4.

Mol.-Gew. des $HgBr_2$.

Nr.	*g*	*p*	*Δ*	M.-G.	*G*
1	0.1707	0.9526	0.060	452	17.92
2	0.4108	2.2924	0.160	408	—
1	0.5584	3.1927	0.220	413	17.49
2	0.6869	3.9274	0.280	391	—
3	0.8696	4.9720	0.325	436	—
1	0.3130	2.0735	0.145	406	15.13

Es wurden noch zwei weitere Versuchsreihen durchgeführt, die aber auch zu hohe Werte für das Molekulargewicht ergaben. Im Mittel ergibt sich aus sämtlichen Zahlen die Molekulargröfse des Quecksilberbromids in Pyridin zu 418, während die Theorie 360 fordert.

Reaktionen des Quecksilberbromids in Pyridin.

Die Umsetzungen zwischen gelösten Metallsalzen und Quecksilberbromid in Pyridin bieten keine neuen Gesichtspunkte. Halogene und Halogenwasserstoffsäuren geben keine Einwirkungsprodukte; durch Stannochlorid wird metallisches Quecksilber ausgeschieden. Schwefelwasserstoff fällt rotes Sulfid, aber schwerer wie in der Lösung des Chlorids und unvollständig.

Quecksilberbromid und Ammoniak.

Trockenes Ammoniak scheidet aus der Lösung von Quecksilberbromid in Pyridin einen weifsen Körper aus, der sich rasch zu

Boden setzt. Er wurde abfiltriert, mit Pyridin ausgewaschen und das mechanisch anhaftende Pyridin durch Benzin zu verdrängen gesucht. Das bei 30° getrocknete Produkt ist ein weifses geruchloses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, von verdünnten Säuren dagegen leicht gelöst wird.

Qualitativ sind Quecksilber, Brom und Ammoniak nachzuweisen. Es ist demnach eine Doppelverbindung von Quecksilberbromid mit Ammoniak ausgefallen. Übereinstimmende quantitative Analysen konnten bis jetzt noch nicht erhalten werden.

C. Quecksilberjodid und Pyridin.

Verbindung des Quecksilberjodids mit Pyridin.

Aus der konzentrierten Lösung des Quecksilberjodids in Pyridin scheiden sich grofse wasserklare Kristalle aus, die bis zu 0.7 cm Kantenlänge besitzen. Sie wurden abfiltriert, mit wenig Pyridin nachgewaschen und in einer Pyridinatmosphäre getrocknet. Bei gewöhnlicher Temperatur geben sie an der Luft sehr leicht Pyridin ab, nehmen eine gelbe Farbe an und werden nach einigen Wochen rein rot. Durch Erwärmen kann man diese Reaktion in wenigen Stunden zu Ende bringen. Der rote Rückstand ist Quecksilberjodid

Die Analysen ergeben, dafs sich eine Doppelverbindung HgJ_2.2 Pyr gebildet hat.

Von den drei Doppelverbindungen der Quecksilberhalogenide mit Pyridin zeigt das HgJ_2.2 Pyr das gröfste Bestreben, sein Pyridin abzuspalten, wie ja schon daraus hervorgeht, dafs es stark danach riecht und beim Waschen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren das Pyridin vollständig verliert.

Läfst man die Kristalle von HgJ_2.2 Pyr in verdünnten Säuren längere Zeit stehen und erneuert von Zeit zu Zeit die Säure, so erhält man gut ausgebildete Pseudomorphosen von HgJ_2 nach HgJ_2.2 Pyr.

Groos[1] hat die Verbindung HgJ_2.2 Pyr bereits vor Jahren auf andere Weise erhalten.

Molekulargewicht des Quecksilberjodids in Pyridin.

Schmujlow[2] findet für das Molekulargewicht des Quecksilberjodids in Pyridin den Mittelwert 308, während die Theorie 452 ver-

---

[1] *Archiv d. Pharm.* **228** (1890), 74.

[2] *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 20.

langt. Aus meinen Versuchen ergibt sich 436. Dabei mufs aber bemerkt werden, dafs aus einer ganzen Anzahl von Beobachtungen das Molekulargewicht überhaupt nicht berechnet werden konnte, da das Thermometer keinen konstanten Siedepunkt anzeigte, sondern oft unregelmäfsig auf- und abschwankte und manchmal sogar „Siedepunktserniedrigung“ eintrat.

Tabelle 5.

Mol.-Gew. des HgJ_2.

Nr.	g	p	Δ	M.-G.	G
1	0.3690	2.1847	0.140	455	16.89
1	0.7987	4.4273	0.280	450	18.04
1	0.1004	0.6275	0.043	416	16.00
2	0.1586	0.9913	0.065	435	—
3	0.2283	1.4270	0.095	428	—
4	0.4244	2.6525	0.180	420	—
1	0.8307	5.3490	0.300	448	15.53

Reaktionen des Quecksilberjodids in Pyridin.

Quecksilberjodid und Ammoniak. — Während aus den Lösungen des Quecksilberchlorids und -bromids Additionsprodukte des betreffenden Quecksilbersalzes mit Ammoniak ausgeschieden werden, wirkt das trockene Gas auf Quecksilberjodid in Pyridin ganz anders ein. Nach längerem Einleiten setzt sich ein rotbrauner Körper in geringer Menge ab, während der gröfste Teil des Quecksilberjodids in Lösung bleibt. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Es stellt ein braungelbes Pulver dar, das in verdünnten Säuren löslich, in Wasser dagegen unlöslich ist. Im Glasrohr entwickelt sich beim Erwärmen Ammoniak und es bildet sich ein rotes neben einem flüchtigerem weifsen Sublimat. Ersteres ist Quecksilberjodid, letzteres Ammoniumjodid. Der Körper enthält also Quecksilber, Jod und Ammoniak. Übereinstimmende quantitative Ergebnisse wurden noch nicht erhalten.

In das Filtrat des Ammoniakniederschlages, das noch HgJ_2 gelöst enthält, wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sofort wird Schwefelquecksilber zuerst schwarz, dann rot ausgeschieden. Die Fällung ist aber nur partiell; durch Zusatz von Wasser wird die Dissoziation der in Betracht kommenden Elektrolyte vergröfsert und das Quecksilber vollständig als schwarzes Sulfid niedergeschlagen.

Quecksilberjodid und Schwefelwasserstoff. — Aus der Lösung des Quecksilberjodids scheidet Schwefelwasserstoff zuerst schwarzes, bei längerem Einleiten rotes Sulfid unvollständig aus. Ein Erklärungsversuch für die unvollständige Fällung wird bei der Besprechung des Quecksilberyanids gegeben werden.

D. Quecksilbercyanid und Pyridin.

Verbindung des Quecksilbercyanids mit Pyridin.

VARET[1] hat eine Doppelverbindung des Cyanids mit Pyridin erhalten, die analog den Verbindungen der Quecksilberhalogenide mit Pyridin zusammengesetzt ist $Hg(CN)_2$.2Pyr, und deren Bildung bestätigt werden konnte.

Molekulargewicht des Quecksilbercyanids in Pyridin.

Ganz abweichend von SCHMUJLOW,[2] der für Quecksilbercyanid in Pyridin einen Wert erhält, der kleiner ist wie das theoretisch berechnete Molekulargewicht, sind meine Versuchsergebnisse zu hoch. Eine Erklärung dieses Unterschiedes kann zurzeit nicht mit Sicherheit gegeben werden. Auch bei diesen Versuchen wurde beobachtet, dafs nach Zusatz des Quecksilbercyanids die Temperatur unter den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels sank.

Tabelle 6.

Mol.-Gew. des $Hg(CN)_2$.

Nr.	*g*	*p*	*Δ*	M.-G.	*G*
1	0.1739	0.9792	0.100	279	17.76
2	0.1827	1.0287	0.110	267	—
3	0.3326	1.8727	0.180	296	—
1	0.3362	1.8761	0.190	283	17.92
2	0.5702	3.1820	0.320	285	—
3	0.7269	4.0563	0.410	284	—

Als Mittelwert ergibt sich die Zahl 282.3, während die Theorie 252.4 verlangt.

[1] Ref. zu *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 303.

[2] l. c. S. 20.

Reaktionen des Quecksilbercyanids in Pyridin.

Quecksilbercyanid und Ammoniak. — Quecksilbercyanid ist das einzige Quecksilbersalz, in dessen Lösung in Pyridin durch Ammoniak keine Fällung entsteht. Die klare Lösung des Cyanids wird bei längerem Einleiten von Ammoniak augenscheinlich nicht verändert.

Quecksilbercyanid und Schwefelwasserstoff. — Aus der Lösung des Cyanids in Pyridin wird durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber unvollständig ausgeschieden, zuerst in der schwarzen, dann in der roten Form.

Das eigenartige Verhalten des Jodids und Cyanids zu Schwefelwasserstoff gegenüber den anderen Halogensalzen des Quecksilbers läfst sich auf folgende Weise ungezwungen erklären.

Leitfähigkeitsmessungen an wässerigen Lösungen der Quecksilbersalze ergeben, dafs der Dissoziationsgrad von Chlorid über das Bromid und Jodid nach dem Cyanid hin abnimmt. Wenn nun ein solcher Unterschied schon in wässeriger Lösung besteht, so wird er natürlich in organischen Lösungsmitteln, deren Ionisationskraft viel geringer ist als die des Wassers, noch merklicher sein. „Die Wirkung aber, die eine geringe Dissoziation eines löslichen Salzes ausübt, besteht darin, dafs aus demselben die Niederschläge schwer löslicher Verbindungen unvollkommener und schwieriger entstehen und dafs diese Niederschläge umgekehrt in solchen Reagentien, durch welche dies schwach dissoziierte Salz entsteht, viel löslicher sind, als unter gewöhnlichen Umständen.“

IV. Merkurosalze und Pyridin.

Eine Spaltung der Merkurosalze in Metall und Oxydsalz wurde von LANG[1] beobachtet, als er ihre wässerigen Lösungen mit Pyridin erwärmte. Das Merkurisalz löst sich, während Quecksilber sich ausscheidet. Auch BEHREND[2] hat diesen Vorgang in wässeriger Lösung für das Jodür erwähnt; OGG[3] und ABEL[4] haben dann die Verhältnisse ausführlich untersucht und festgestellt, dafs die Reaktion folgendem Gleichgewicht entspricht:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Hg.$$

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21 (1888), 1587.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 11 (1893), 474.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 294.
[4] *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 377 u. f.

Zur Erklärung des Vorganges nimmt LANG eine Dissoziation des Merkurisalzes in Quecksilber und Merkurosalz an, während WERNER[1] die Spaltung nach einer eigens dafür aufgestellten Hypothese zu erklären sucht, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Das bei der Einwirkung von Pyridin auf Merkurosalze sich bildende Quecksilber ist sehr reaktionsfähig. Während Jod, in Pyridin gelöst, Quecksilber beim Stehen nur langsam angreift, verbindet sich das aus Merkurosalzen durch Pyridin abgeschiedene Quecksilber direkt mit Jod zu Merkurijodid, das in Lösung geht. Zur Ausführung des Versuches wurden Merkurosalze mit einer der freiwerdenden Quecksilbermenge äquivalenten Jodmenge innig verrieben und dann mit Pyridin übergossen. Es gingen alle Reaktionsprodukte in Lösung als Merkurisalze, so dafs man für die Umsetzung die allgemeine Gleichung aufstellen kann:

$$Hg_2R_2 + J_2 = HgR_2 + HgJ_2.$$

Bei Merkurosulfat und -chromat konnte eine Einwirkung des Pyridins nicht wahrgenommen werden. Merkuronitrat wird zersetzt in Merkurinitrat und Quecksilber. Ersteres ist in Pyridin fast unlöslich, verbindet sich aber damit unter bedeutender Volumzunahme zu einem gelben Additionsprodukt.

Nach den Versuchen von FRANÇOIS[2] wird das Quecksilberjodür nicht nur von Pyridin in der angegebenen Weise zerlegt, sondern auch Anilin, Phenol und Alkohol sind imstande die Spaltung zu bewirken.

Jod, in Pyridin gelöst, kann mit Quecksilber zur Reaktion gebracht werden, wenn man beide in ein Bombenrohr einschmilzt und kräftig durchschüttelt. Dabei wird das Quecksilber in so feiner Form durch die jodhaltige Flüssigkeit geschleudert, dafs eine Reaktion eintritt, die unter Wärmeentbindung verläuft. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle aus, die sich als mit der vorn[3] beschriebenen Doppelverbindung $HgJ_2.2\,Pyr$ schon durch die genaue Übereinstimmung des Schmelzpunktes identisch erweisen.

Auch Brom, in Pyridin gelöst, wirkt auf metallisches Quecksilber unter Bildung von löslichem Bromid ein.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 5.
[2] *Compt. rend.* 121 (1897), 253.
[3] S. 15.

V. Verhalten von Silbersalzen in Pyridin.

In wässerigen Lösungen seiner Salze bildet das Silber nur einwertige Ionen, ist aber sehr geneigt, sich mit anderen Atomen oder Atomgruppen zu Ionenkomplexen zu vereinigen. Analytisch ist es durch die Schwerlöslichkeit seiner Halogenverbindungen gekennzeichnet, die mit dem Verbindungsgewicht der Halogene zunimmt und erst durch Leitfähigkeitsmessungen genau festgestellt werden konnte. — In diesen beiden Punkten liegt ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Silbersalze in Wasser gegenüber Pyridin als Lösungsmittel. Nicht nur die Halogensalze, sondern auch das Cyanid und Sulfocyanid des Silbers sind in Pyridin verhältnismäſsig leicht löslich. Ob aber in Pyridin ein Zerfall in Ionen statt hat, kann bis jetzt nicht mit Sicherheit behauptet werden, da Molekulargewichtsbestimmungen,[1] die aber nicht übereinstimmen[2], nur für das Nitrat in der Literatur gefunden wurden.

Auch die elektrischen Methoden zur Bestimmung der Dissoziation von gelöstem Silbernitrat lassen darüber im Zweifel, ob eine Ionisation anzunehmen ist. Lincolm[3] findet, daſs es in Pyridin gut leitet, Kahlenberg[4] dagegen schlieſst aus Potentialmessungen in der Konzentrationskette

$$Ag \mid AgNO_3 \text{ in Pyridin} \mid AgNO_3 \text{ in Wasser} \mid Ag$$

daſs die Konzentration der Silberionen unter der Annahme, daſs die Lösungstension in beiden Flüssigkeiten dieselbe ist, ungeheuer klein und das Silber als komplexes Ion zugegen sein müſste. Dieser Annahme widersprechen aber die chemischen Umsetzungen von Silbernitrat in Pyridin mit anderen in Pyridin gelösten Metallsalzen. Die Reaktionen erbringen gerade den Beweis, daſs eine Ionisation aller in Pyridin gelöster Silbersalze angenommen werden muſs, ohne allerdings irgendwelche Schlüſse auf den Dissoziationsgrad zuzulassen. Diesen zu bestimmen, muſs einer eingehenden Untersuchung der Leitfähigkeit vorbehalten bleiben, da aus den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen kein Zerfall in Ionen zu erkennen ist.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 23.
[2] Ref.: *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1902), 369.
[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899—1900), 384.
[4] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899—1900), 331.

A. Silbernitrat in Pyridin.

Molekulargewicht des Silbernitrats in Pyridin.

SCHMUJLOW[1] hat im Mittel das Molekulargewicht des Silbernitrats in Pyridin zu 165.42 gefunden. SPERANSKY und GOLDBERG[2] geben den Wert 207.5 an. Da die beiden Zahlen stark voneinander abweichen, wurden die Angaben nachgeprüft. Aus den Versuchsdaten folgt eine Bestätigung des zu hohen Wertes der letztgenannten Autoren. Auf eine Dissoziation, die auf diesem Wege zu ermitteln wäre, darf hiernach nicht geschlossen werden.

Tabelle 7.

Mol.-Gew. des $AgNO_3$.

Nr.	g	p	Δ	M.-G.	G
1	0.3384	1.828	0.280	186	18.51
2	0.5053	2.730	0.400	195	—
3	0.7800	4.214	0.570	211	—
1	0.2695	1.708	0.245	199	15.78
2	0.6619	4.293	0.575	208	—
3	0.9456	5.992	0.805	212	—
4	1.1342	7.188	0.955	214	—

Reaktionen von Silbernitrat in Pyridin.

Die Lösung des Silbernitrats in Pyridin bildet eine schwere, dicke Flüssigkeit. Sie ist anfänglich wasserklar, färbt sich aber beim Stehen langsam braun, indem offenbar eine Reduktion des Nitrats stattfindet. Zu den Reaktionen wurden frisch bereitete, verdünnte Lösungen verwendet.

Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Schwefeldioxyd geben mit Silbernitrat in Pyridin keine sichtbare Umsetzung. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung des Silbernitrats erhält man eine ölige Flüssigkeit, eine weitere Einwirkung ist nicht zu erkennen.

Silbernitrat und Ammoniak. — Trockenes Ammoniakgas reagiert nicht sofort mit Silbernitrat in Pyridin. Erst nachdem

[1] S. 20.
[2] S 20.

einige Zeit ein langsamer Blasenstrom durch die Lösung gegangen, tritt plötzlich, indem grofse Mengen Ammoniak absorbiert werden, eine Ausscheidung eines weifsen Körpers ein, der sich bei genügend grofsem Überschufs an Ammoniak teilweise wieder löst.

Um das Reaktionsprodukt rein darzustellen, wurde so lange Ammoniak in die Lösung von Silbernitrat in Pyridin eingeleitet, als noch eine Zunahme des Niederschlages bemerkt werden konnte. Dann wurde abfiltriert, zuerst mit Pyridin, dann mit Benzin ausgewaschen und bei 25° getrocknet, wobei ein weifses Pulver, das schwach nach Ammoniak riecht und sich am Lichte schwärzt, zurückbleibt. In verdünnter HNO_3 u. H_2SO_4 ist der Niederschlag löslich. Beim Erwärmen gibt er sein NH_3 vollständig ab und es hinterbleibt $AgNO_3$. — Die quantitative Analyse beweist, dafs dem Produkt die Formel $AgNO_3.2NH_3$ zukommt.

Berechnet für $AgNO_3.2NH_3$ . . . 52.88 % Ag
Gefunden in dem Produkt . . . 52.71 % Ag

Von solchen komplexen Verbindungen sind noch zwei bekannt, $AgNO_3.NH_3$ und $AgNO_3.3NH_3$. Letztere erhielt Rose[1] beim Überleiten von trockenem Ammoniak über festes Silbernitrat.

Silbernitrat und Schwefelwasserstoff. — Gasförmiger Schwefelwasserstoff wird von Silbernitrat in Pyridin reichlich absorbiert und schlägt das Silber als schwarzes Schwefelsilber nieder.

Gefunden: 12.89 % S
Berechnet: 12.93 % S für Ag_2S.

Silbernitrat und Schwefel. — Hantzsch[2] hat beobachtet, dafs in verschiedenen organischen Lösungsmitteln Schwefel nicht immer in derselben Weise auf Silbernitrat einwirkt. Während in Benzonitril und, wie neuerdings Müller[3] nachgewiesen hat, auch in Aceton freier Schwefel aus Silbernitrat sammetbraunes Ag_2S_2 ausscheidet, wird in Pyridin schwarzes Monosulfid niedergeschlagen. Giefst man schwach erwärmte Lösungen von Schwefel in Pyridin mit Silbernitrat in Pyridin zusammen, so geht die Reaktion unter bedeutender Wärmeentwickelung und Bildung brauner Dämpfe von Stickoxyden vor sich.

---

[1] *Pogg. Ann.* **20** (1830), 153.

[2] *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 104.

[3] Diss. Giefsen 1904, S. 32. Siehe Naumann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 4340.

Silbernitrat und Rhodanide. — Von den in Pyridin löslichen Sulfocyaniden setzt sich Sulfocyankalium unter Bildung eines kräftigen weifsen Niederschlages von Kaliumnitrat mit Silbernitrat um.[1] Mit Sulfocyanammonium tritt keine Reaktion ein.

Silbernitrat und Chloride. — Magnesium-, Zink-, Lithium- und Quecksilberchlorid sind ohne Einwirkung auf Silbernitrat in Pyridin. Sr-Ionen bilden mit NO_3-Ionen unlösliches Strontiumnitrat.

Silbernitrat und Bromide. — Von den löslichen Bromiden setzt sich nur das Kupferbromid mit Silbernitrat in Pyridin um, indem Kupfernitrat langsam ausgeschieden wird.

Silbernitrat und Jodide. — Baryumjodid in Pyridin gibt mit Silbernitrat in Pyridin einen Niederschlag von Baryumnitrat; Quecksilberjodidjodkalium eine Ausscheidung von Kaliumnitrat.

Aus diesem Verhalten des Quecksilberjodidjodkaliums gegen Silbernitrat und aus der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff, wo, wie bei allen Quecksilberverbindungen, rotes Schwefelquecksilber gebildet wird, mufs geschlossen werden, dafs die Ionen $K^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ in der Lösung in Pyridin vorhanden sind und somit auch noch ein wenigstens teilweiser Zerfall des HgJ_4''-Anions angenommen werden mufs.

$$K_2HgJ_4 = K^{\cdot} + K^{\cdot} + HgJ_4''$$
$$HgJ_4'' = Hg^{\cdot\cdot} + 4J'.$$

Ammonium-, Quecksilber- und Bleijodid reagieren nicht mit Silbernitrat.

B. Silbersulfat in Pyridin.

Silbersulfat löst sich schwer in Pyridin auf. Schon beim Erwärmen der wasserklaren Lösung tritt eine geringe Braunfärbung ein, die auf eine Reduktion des Silbersulfats durch Pyridin deutet. Auch bei längerem Stehen werden konzentrierte Lösungen von Silbersulfat unter Ausscheidung von Silber zerlegt.

Molekulargewicht des Silbersulfats in Pyridin.

Trägt man Silbersulfat in siedendes Pyridin ein, so wird das Salz fast augenblicklich reduziert und eine genaue Bestimmung des Molekulargewichts wird dadurch unmöglich. Es wurde der Wert 347 gefunden, während die Theorie 312 verlangt.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 1003.

Reaktionen des Silbersulfats in Pyridin.

Bei der Einwirkung der Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und des Schwefeldioxyds auf Silbersulfat in Pyridin ist eine Umsetzung nicht zu erkennen. — Schwefelwasserstoff schlägt das Silber vollständig als Schwefelsilber nieder. Auch in Pyridin gelöster Schwefel setzt sich mit Silbersulfat beim Erwärmen um, indem schwarzes Schwefelsilber ausfällt.

Silbersulfat und Ammoniak. — Trockenes Ammoniak fällt aus der Lösung des Silbersulfats in Pyridin einen weifsen Niederschlag in geringer Menge, entsprechend der Schwerlöslichkeit des Sulfats, aus. Er wurde abfiltriert, mit Pyridin und dann mit Alkohol gewaschen. Das bei 30° getrocknete Reaktionsprodukt stellt ein weifses Pulver vor, das schwach nach Ammoniak riecht und sich am Lichte schwärzt. Beim Erwärmen entweicht Ammoniak in grofsen Mengen, die Substanz zerfliefst zu einer dunkelbraunen Schmelze. In verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure ist der Niederschlag löslich, in Salzsäure dagegen nicht.

Die qualitative Analyse ergab Silber, Schwefelsäure und Ammoniak. Durch die quantitativen Bestimmungen des Silbers ist bewiesen, dafs sich eine Doppelverbindung von Silbersulfat mit Ammoniak gebildet hat, von der Formel $Ag_2SO_4.4NH_3$.

0.2236 g Substanz	0.1686 g Substanz	Theoretisch für
0.1272 g Ag	0.0957 g Ag	$Ag_2SO_4.4NH_3$
		berechnet
56.75 % Ag	56.88 % Ag	56.78 % Ag

Silbersulfat und gelöste Metallsalze. — Wie schon aus den Löslichkeitstabellen[1] ersichtlich, sind aufser Silbersulfat alle anderen Sulfate in Pyridin so gut wie unlöslich. Es konnte daher von vornherein angenommen werden, dafs die löslichen Chloride, Bromide und Jodide der Metalle, deren Sulfate in Pyridin nicht merklich löslich sind, sich mit dem in Pyridin gelösten Silbersulfat unter Ausscheidung des betreffenden unlöslichen Metallsulfats umsetzen. In der Tat scheiden die Chloride des Bleis, Calciums, Strontiums und Magnesiums die entsprechenden Sulfate aus. Von den Bromiden gibt das Quecksilbersalz einen kräftigen Niederschlag von Quecksilbersulfat; Magnesium und Bleibromid bewirken geringe Ausscheidungen; Cer-, Lithium- und Zinkbromid lassen eine Um-

[1] SCHROEDER, Diss. S. 17—19.

setzung nicht erkennen. Die löslichen Jodide des Baryums, Calciums, Quecksilbers und Bleis bilden ebenfalls die unlöslichen Sulfate. Aus K_2HgJ_4 wird nur das Quecksilber niedergeschlagen und Lithium- und Ammoniumjodid reagieren überhaupt nicht.

C. Silbercyanid und Pyridin.

Silbercyanid und -sulfocyanid sind leicht löslich; ihre Lösungen sind farblos, werden aber bei längerem Stehen schwach gelb, da jedenfalls eine Reduktion der Salze durch Pyridin stattfindet. In siedendem Pyridin sind sie so beständig, dafs es gelingt, das Molekulargewicht festzustellen. Die mitgeteilten Versuchsdaten geben für beide Salze zu hohe Werte. Auf eine Dissoziation kann daher nicht geschlossen werden.

Tabelle 8.

Molekulargewicht des Silbercyanids.

Nr.	g	p	Δ	M.-G.	G
1	0.1044	0.583	0.07	237	17.92
2	0.2767	1.544	0.20	210	—
1	0.2488	1.403	0.20	200	17.73
2	0.3324	1.875	0.24	228	—

Als Mittelwert ergibt sich aus diesen Zahlen 219. Die Theorie verlangt 134. Eine teilweise Polymerisation erscheint nicht ausgeschlossen.

Tabelle 9.

Molekulargewicht des Silbersulfocyanids.

Nr.	g	p	Δ	M.-G.	G
1	0.0476	0.289	0.05	207	16.45
2	0.1611	0.979	0.16	174	—
3	0.2764	1.719	0.26	184	—
1	0.0892	0.522	0.08	186	17.09

Theoretisch beträgt das Molekulargewicht 166. Die Versuche führen zur Zahl 188. Eine Dissoziation ist also auch hier nicht zu erkennen.

Die Umsetzungen der beiden Salze mit anderen in Pyridin gelösten Neutralsalzen bieten keine neuen Gesichtspunkte. Schwefel-

wasserstoff und freier Schwefel scheiden Schwefelsilber aus, Ammoniak fällt eine weifse Doppelverbindung.

Durch organische Reduktionsmittel, die in Pyridin löslich sind, wie z. B. Pyrogallol und Hydrochinon, werden alle Silbersalze reduziert.

VI. Verhalten von Kupferchlorid zu und in Pyridin.

Verbindung des Kupferchlorids mit Pyridin.

Trockenes braunes Kupferchlorid verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit Pyridin zu einem hellgrünen Produkt, aber nur ein kleiner Teil des Chlorids geht in Lösung. Der nicht gelöste Rückstand wurde abfiltriert, bei 70° getrocknet und zur Hälfte aus absol. Alkohol umkristallisiert. Seine Zusammensetzung wird dabei nicht geändert.

Qualitativ sind Kupfer, Chlor und Pyridin nachzuweisen; die quantitativen Bestimmungen bestätigen die Formel $CuCl_2.2Pyr$.

Analyse der nicht umkristallisierten Substanz.

	Cu-Bestimmung	Cl-Bestimmung
Abgewogen	0.2217 g Subst.	0.2919 g Subst.
Gefunden	0.0601 g Cu_2S	0.2821 g AgCl
Enthalten	0.0480 g Cu	0.0698 g Cl
Entsprechend	21.65 %	23.91 %

Umkristallisiertes Produkt.

	Cu-Bestimmung	Cl-Bestimmung
Abgewogen	0.2063 g Subst.	0.2984 g Subst.
Gefunden	0.0555 g Cu_2S	0.2901 g AgCl
Enthalten	0.04435 g Cu	0.0718 g Cl
Entsprechend	21.50 %	24.06 %

Berechnet für $CuCl_2.2Pyr$ an

Cu	21.84 %
Cl	24.24 „
Pyr	53.92 „
	100.00 %

W. LANG[1] hat diese Verbindung bereits auf anderem Wege dargestellt.

Molekulargewicht des Kupferchlorids in Pyridin. — SCHMUJLOW[2] gibt als Mittelwert 138.32 an, während die Theorie für die Formel $CuCl_2$ 133.92 verlangt. Bei einer Nachprüfung dieser Zahlen konnte trotz wiederholter Versuche bis jetzt eine Erhöhung des Siedepunktes überhaupt nicht festgestellt werden. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens des Kupferchlorids ist zurzeit noch nicht mit Sicherheit zu geben.

Reaktionen des Kupferchlorids in Pyridin.

LINCOLM[3] hat gute Leitfähigkeit des in Pyridin gelösten Kupferchlorids erwiesen. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen von SCHMUJLOW kann auf eine Dissoziation nicht geschlossen werden. Die physikalischen Methoden geben also keinen Aufschlufs über die Konstitution des Kupferchlorids in der Lösung. Da es aber mit einer ganzen Anzahl anderer Salze in Pyridin sich umsetzt, so mufs, wenn man die chemischen Reaktionen als Ionenreaktionen auffafst, ein Zerfall der Kupferchloridmolekel angenommen werden.

Halogene lassen auf Kupferchlorid in Pyridin eine Einwirkung nicht erkennen. Halogenwasserstoffsäuren und schweflige Säure verwandeln die Lösung des Kupferchlorids in Pyridin in eine dicke ölige Flüssigkeit; Reaktionsprodukte wurden nicht erhalten.

Kupferchlorid und Ammoniak. — Leitet man in Kupferchlorid in Pyridin trockenes Ammoniak ein, so entsteht alsbald ein blauer Niederschlag, der sich rasch absetzt. Er wurde abfiltriert, ausgewaschen und das mechanisch anhaftende Pyridin durch Nachwaschen mit Benzin verdrängt. Das feuchte Produkt wurde hierauf auf Tontellern abgeprefst und ein Teil im Exsikkator bei 15°, ein anderer Teil bei 30—40° getrocknet. Aber schon bei dieser Temperatur tritt eine Zersetzung ein; während der bei 15° getrocknete Körper schön dunkelblau aussieht und nach Ammoniak riecht, erhält man bei 30—40° ein hellgrünes geruchloses Pulver. Beide Substanzen sind in verdünnten Säuren leicht löslich. Beim Erhitzen geben sie Ammoniak in grofsen Mengen ab.

Die quantitativen Bestimmungen beweisen, dafs das Reaktionsprodukt eine Doppelverbindung von Kupferchlorid mit Ammoniak

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21 (1888), 1580.

[2] *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 20.

[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899—1900), 384.

wasserstoff und freier Schwefel scheiden Schwefelsilber aus, Ammoniak fällt eine weiſse Doppelverbindung.

Durch organische Reduktionsmittel, die in Pyridin löslich sind, wie z. B. Pyrogallol und Hydrochinon, werden alle Silbersalze reduziert.

VI. Verhalten von Kupferchlorid zu und in Pyridin.

Verbindung des Kupferchlorids mit Pyridin.

Trockenes braunes Kupferchlorid verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit Pyridin zu einem hellgrünen Produkt, aber nur ein kleiner Teil des Chlorids geht in Lösung. Der nicht gelöste Rückstand wurde abfiltriert, bei 70° getrocknet und zur Hälfte aus absol. Alkohol umkristallisiert. Seine Zusammensetzung wird dabei nicht geändert.

Qualitativ sind Kupfer, Chlor und Pyridin nachzuweisen; die quantitativen Bestimmungen bestätigen die Formel $CuCl_2.2Pyr$.

Analyse der nicht umkristallisierten Substanz.

	Cu-Bestimmung	Cl-Bestimmung
Abgewogen	0.2217 g Subst.	0.2919 g Subst.
Gefunden	0.0601 g Cu_2S	0.2821 g AgCl
Enthalten	0.0480 g Cu	0.0698 g Cl
Entsprechend	21.65 %	23.91 %

Umkristallisiertes Produkt.

	Cu-Bestimmung	Cl-Bestimmung
Abgewogen	0.2063 g Subst.	0.2984 g Subst.
Gefunden	0.0555 g Cu_2S	0.2901 g AgCl
Enthalten	0.04435 g Cu	0.0718 g Cl
Entsprechend	21.50 %	24.06 %

Berechnet für $CuCl_2.2Pyr$ an

Cu	21.84 %
Cl	24.24 „
Pyr	53.92 „
	100.00 %

W. LANG[1] hat diese Verbindung bereits auf anderem Wege dargestellt.

Molekulargewicht des Kupferchlorids in Pyridin. — SCHMUJLOW[2] gibt als Mittelwert 138.32 an, während die Theorie für die Formel $CuCl_2$ 133.92 verlangt. Bei einer Nachprüfung dieser Zahlen konnte trotz wiederholter Versuche bis jetzt eine Erhöhung des Siedepunktes überhaupt nicht festgestellt werden. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens des Kupferchlorids ist zurzeit noch nicht mit Sicherheit zu geben.

Reaktionen des Kupferchlorids in Pyridin.

LINCOLM[3] hat gute Leitfähigkeit des in Pyridin gelösten Kupferchlorids erwiesen. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen von SCHMUJLOW kann auf eine Dissoziation nicht geschlossen werden. Die physikalischen Methoden geben also keinen Aufschlufs über die Konstitution des Kupferchlorids in der Lösung. Da es aber mit einer ganzen Anzahl anderer Salze in Pyridin sich umsetzt, so mufs, wenn man die chemischen Reaktionen als Ionenreaktionen auffafst, ein Zerfall der Kupferchloridmolekel angenommen werden.

Halogene lassen auf Kupferchlorid in Pyridin eine Einwirkung nicht erkennen. Halogenwasserstoffsäuren und schweflige Säure verwandeln die Lösung des Kupferchlorids in Pyridin in eine dicke ölige Flüssigkeit; Reaktionsprodukte wurden nicht erhalten.

Kupferchlorid und Ammoniak. — Leitet man in Kupferchlorid in Pyridin trockenes Ammoniak ein, so entsteht alsbald ein blauer Niederschlag, der sich rasch absetzt. Er wurde abfiltriert, ausgewaschen und das mechanisch anhaftende Pyridin durch Nachwaschen mit Benzin verdrängt. Das feuchte Produkt wurde hierauf auf Tontellern abgeprefst und ein Teil im Exsikkator bei 15°, ein anderer Teil bei 30—40° getrocknet. Aber schon bei dieser Temperatur tritt eine Zersetzung ein; während der bei 15° getrocknete Körper schön dunkelblau aussieht und nach Ammoniak riecht, erhält man bei 30—40° ein hellgrünes geruchloses Pulver. Beide Substanzen sind in verdünnten Säuren leicht löslich. Beim Erhitzen geben sie Ammoniak in grofsen Mengen ab.

Die quantitativen Bestimmungen beweisen, dafs das Reaktionsprodukt eine Doppelverbindung von Kupferchlorid mit Ammoniak

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21 (1888), 1580.
[2] *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 20.
[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899—1900), 384.

ist, der die Formel $CuCl_2.4NH_3$ zukommt. Sie gibt aber leicht 2 Moleküle Ammoniak ab und geht in $CuCl_2.2NH_3$ über. $CuCl_2.4NH_3$ ist dunkelblau, $CuCl_2.2NH_3$ hellgrün.

Gefunden im tiefblauen Niederschlag		Im hellgrünen Niederschlag
30.50		
29.97		
31.85	im Mittel 30.78 % Cu	37.08 % Cu
31.55		
30.05		

Berechnet für:

$CuCl_2.4NH_3$	$CuCl_2.2NH_3$
31.37 % Cu	37.71 % Cu.

Die Abweichungen von den theoretischen Werten sind aus der Schwierigkeit, die Produkte von Pyridin zu befreien ohne Verluste an Ammoniak zu haben, erklärlich.

Kupferchlorid und Schwefelwasserstoff. — Aus den Lösungen des Kupferchlorids in Pyridin wird durch Schwefelwasserstoff das Kupfer als schwarzes Schwefelkupfer ausgeschieden, löst sich aber mit brauner Farbe im schwefelwasserstoffhaltigen Pyridin etwas auf.

Kupferchlorid und Silbersulfat. — Beim Zusammenbringen von Kupferchlorid in Pyridin mit Silbersulfat in Pyridin wird Kupfersulfat ausgeschieden, während Chlorsilber in Lösung bleibt.

Kupferchlorid und Nitrate. — Bleinitrat in Pyridin gelöst gibt eine Ausscheidung von Kupfernitrat. Gibt man zu der hellblauen Lösung des Kupferchlorids in Pyridin einige Tropfen einer nitrathaltigen Lösung in Pyridin, so schlägt die Farbe in tiefblau um und nach längerem Stehen setzt sich ein dunkelblauer Körper kristallinisch ab. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos, ein Beweis, dafs alles Kupfer als Nitrat gefällt ist.

Kupferchlorid und Cyanide. — Silber- und Quecksilbercyanid geben nur eine Farbreaktion, da die Umsetzungsprodukte löslich sind.

Kupferchlorid und Rhodanide. — Nach ihrem Verhalten zu in Pyridin gelöstem Kupferchlorid lassen sich die Rhodanide in 2 Gruppen scheiden:

a) solche, die nur eine Änderung der Farbe der Lösung erkennen lassen, z. B. Sulfocyankalium und -silber;
b) solche, bei denen ein unlösliches Reaktionsprodukt gebildet wird, das sich ausscheidet z. B. Sulfocyanammonium, aus dem Ammoniumchlorid durch Wechselzersetzung entsteht.

Kupferchlorid und Bromide. — Metallbromide sind in Pyridin in grofser Zahl löslich. Sie geben aber alle mit Kupferchlorid in Pyridin nur Farbreaktionen. So wird die hellblaue Lösung des Chlorids mit Calcium-, Cer-, Lithium-, Magnesium-, Silber-, Aluminium- und Bleibromid in Pyridin hellgrün; das Bromid des Quecksilbers zeigt ein abweichendes Verhalten, die hellblaue Farbe schlägt in Tiefblau um.

Kupferchlorid und Jodide. — Ammoniumjodid in Pyridin gelöst, setzt sich mit Kupferchlorid in Pyridin um unter Bildung von unlöslichem Ammoniumchlorid, während Kupferjodid mit rotbrauner Farbe in Lösung bleibt. Von den anderen Jodiden geben Lithium-, Baryum- und Calciumjodid dieselbe Farbreaktion ohne Abscheidung eines Niederschlages. Auch Kaliumquecksilberjodid verhält sich analog, während Quecksilberjodid eine tiefblaue Lösung liefert.

VII. Verhalten von Eisensalzen in Pyridin.

A. Eisenchlorid in Pyridin.

Trägt man wasserfreies Eisenchlorid in Pyridin ein, so geht es sofort in Lösung und man erhält eine rotgelbe Flüssigkeit. Gleichzeitig tritt eine so bedeutende Wärmeentwickelung auf, dafs die Bildung einer löslichen Doppelverbindung angenommen werden mufs. Die frisch bereitete Lösung des Eisenchlorids in Pyridin sieht rotgelb aus; bei längerem Stehen verfärbt sie sich, wird dunkler und ist nach einigen Wochen in dünnen Schichten rotbraun.

Aus der Lösung des Ferrisalzes in Pyridin wird durch viel Wasser das Eisen als Hydroxyd quantitativ abgeschieden.

Eine Spaltung des Ferrichlorids in Ferrochlorid und Chlor, die in anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde,[1] konnte in Pyridin nicht festgestellt werden.

---

[1] *Compt. rend.* **131** (1900), 275. — Schulz, Diss. Giefsen 1901, S. 25.

Reaktionen des Eisenchlorids in Pyridin.

Bei den Reaktionen der schon behandelten Metallsalze ist das Verhalten der betreffenden Metallsalze zu Eisenchlorid erwähnt worden. Hier sollen nur noch die Umsetzungen Platz finden, die bisher nicht besprochen sind.

Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Schwefligsäureanhydrid, lassen eine Einwirkung auf Ferrichlorid in Pyridin nicht erkennen.

Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff. — Mit trockenem Schwefelwasserstoff tritt das Ferrisalz nicht in Reaktion; nach stundenlangem Einleiten ist eine Reduktion nicht nachweisbar, es tritt weder eine Änderung der Farbe noch eine Abscheidung von Schwefel ein.

Eisenchlorid und Ammoniak. — In der Lösung des Eisenchlorids in Pyridin vereinigt sich Ammoniak mit dem gelösten Salz zu einer unlöslichen Doppelverbindung, die sich als rotbrauner Niederschlag ausscheidet. Das Reaktionsprodukt wurde von der überstehenden klaren Flüssigkeit, die kein Eisen mehr enthält, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet; es hinterbleibt ein braungelbes Pulver. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz, es sublimieren Eisenchlorid und Ammoniumchlorid und freies Ammoniak entweicht in grofsen Mengen; als Rückstand erhält man Eisenoxyd.

Beim Kochen mit Wasser geht Chlorammonium in Lösung und Ferrihydrate bleiben ungelöst. Qualitativ sind Eisen als Oxyd, Chlor und Ammoniak nachweisbar; übereinstimmende quantitative Analyse sind bis jetzt nicht erhalten worden, ein Beweis, dafs die Zusammensetzung der Doppelverbindung nicht konstant ist.

Eisenchlorid und Kupferchlorür. — In einer verdünnten Lösung von Ferrichlorid wird durch überschüssiges Kupferchlorür das Ferriion zu Ferroion reduziert und ist dann mit Rhodanion nicht mehr nachzuweisen. Setzt man dann wieder Ferriion zu, bis alle Kuproionen oxydiert sind, so kommt die charakteristische Rotfärbung des nichtdissoziierten Sulfocyaneisens zum Vorschein. Eine Ausscheidung des bei der Reduktion entstehenden schwer löslichen Ferrochlorids findet nicht statt, da es — wegen der geringen Löslichkeit des Kuprochlorids — immer hinreichend Pyridin zur Lösung vorfindet.

Eisenchlorid und Stannochlorid. — Stannochlorid ist in Pyridin leicht löslich. Giefst man verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Stannochlorid in Pyridin zusammen, so tritt nur Reduk-

tion des Eisenchlorids ein, ohne dafs Ferrochlorid ausfällt. Aus konzentrierten Lösungen dagegen scheidet es sich in großen Mengen aus als hellgelbes Pulver, das sich mit dem Lösungsmittel zu einer Doppelverbindung vereinigt.

Eisenchlorid und Rhodanide. — Nach ihrem Verhalten zu Eisenchlorid in Pyridin lassen sich die löslichen Rhodanide in zwei Gruppen teilen:

a) Sulfocyansilber und Sulfocyankalium geben nur Farbreaktionen, da die entstehenden Umsetzungsprodukte löslich sind;
b) Sulfocyanammonium dagegen scheidet unlösliches Chlorammonium aus, während Rhodaneisen mit roter Farbe gelöst bleibt.

B. Eisenchlorür und Pyridin.

Eisenchlorür ist sehr schwer in Pyridin löslich. Die ursprünglich grüngelbe Lösung wird beim Stehen an der Luft oxydiert und es ist dann mit Rhodanion Ferriion nachweisbar. Frisch bereitete Lösungen werden durch Zusatz von Wasser nicht verändert. Nach längerer Zeit, wenn Ferroion in Ferriion übergegangen ist, wird durch Wasser Ferrihydrat gefällt.

Molekulargewicht des Ferrochlorids in Pyridin.

In der erwähnten Arbeit[1] wird von Schmujlow das Molekulargewicht des Ferrochlorids in Pyridin bestimmt und als normal angegeben. Eine Bestätigung der Angaben durch Kontrollversuche konnte seither nicht erfolgen, da bei den ausgeführten Versuchsreihen aus unerklärlichen Gründen überhaupt keine Siedepunktserhöhung erhalten wurde.

Reaktionen des Ferrochlorids in Pyridin.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod wirken auf Eisenchlorür in Pyridin wie in wässeriger Lösung oxydierend ein. Der Übergang des Ferroions in Ferrion kann schon durch den Farbenwechsel äufserlich wahrgenommen werden, ist aber durch die Reaktion mit Sulfocyanion auf Ferriion noch deutlicher sichtbar zu machen.

Die Halogenwasserstoffsäuren und Schwefligsäureanhydrid lassen eine Einwirkung auf Ferrochlorid in Pyridin nicht erkennen.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 21.

Eisenchlorür und Ammoniak.

Aus der Lösung des Eisenchlorürs in Pyridin wird durch Ammoniak — entsprechend der geringen Löslichkeit des Salzes — in dünnen Flocken ein rotbrauner Körper ausgeschieden. Schon beim Filtrieren färbt er sich dunkler, indem offenbar Oxydation eintritt. Das auf Tontellern in Exsikkatoren getrocknete Produkt ist hellbraun, riecht nach Ammoniak und wird an der Luft dunkelbraun.

Qualitativ sind Eisen als Ferrosalz (Spuren von Ferrisalz sind wohl durch nachträgliche Oxydation als Verunreinigung hinzugekommen), Chlor und Ammoniak nachzuweisen. Es ist also eine Doppelverbindung von Eisenchlorür mit Ammoniak ausgefallen.

Zahlreiche quantitative Analysen ergaben hier, wie auch bei der Doppelverbindung des Ferrichlorids mit Ammoniak, wegen der grofsen Unbeständigkeit der Verbindung keine übereinstimmenden Werte, so dafs eine Formel zurzeit nicht angegeben werden kann.

Eisenchlorür und Schwefelwasserstoff. — Eisenchlorür wird durch Schwefelwasserstoff in Pyridin nicht angegriffen. Nach mehreren Stunden erst haben sich am Einleitungsrohr geringe Spuren von schwarzem Schwefeleisen abgesetzt.

Eisenchlorür und Rhodanide. — Ammoniumionen sind neben Chlorionen in Pyridin unmöglich. Es setzt sich daher Rhodanammonium mit Ferrochlorid zu unlöslichem Ammoniumchlorid um; die Ionen der anderen löslichen Rhodanide sind neben den Ionen des Eisenchlorürs beständig.

Die in Pyridin löslichen Chloride, Bromide und Jodide geben mit Ferrochlorid keine nennenswerte Reaktion. Ebenso wirken reine Metalle auf Ferrosalz in Pyridin nicht merklich ein.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse und Schlussfolgerungen.

I. In vorliegender Arbeit wurde untersucht das Verhalten von

Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid;
Silbernitrat, -sulfat, -cyanid und -sulfocyanid;
Kupferchlorid;
Eisenchlorid und -chlorür

in Pyridin gegen Reagentien in wasserfreiem Zustande und gegen Lösungen von Metallsalzen in Pyridin.

Ein Unterschied im Verhalten der Metallsalze in Pyridin gegenüber ihren Eigenschaften in wässerigen Lösungen konnte in folgenden Fällen festgestellt werden:

1. Quecksilbersalze.

a) Alle untersuchten Quecksilbersalze vereinigen sich mit zwei Molekülen Pyridin auf ein Molekül Salz zu Metallsalzpyridindoppelverbindungen von der allgemeinen Formel $HgX_2 \cdot 2Pyr$.

b) Die Löslichkeit der Quecksilbersalze in Pyridin nimmt zu in der Reihe Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, das sich am leichtesten löst.

c) Die Molekulargewichtsbestimmungen geben, mit Ausnahme des Wertes für Quecksilberchlorid, für alle Quecksilberverbindungen in Pyridin zu hohe Werte.

d) Die Neigung zur Komplexbildung wächst vom Quecksilberchlorid über -bromid und -jodid bis zum -cyanid, wie aus dem Verhalten gegen Ammoniak hervorgeht.

e) Durch Schwefelwasserstoff wird aus den Lösungen aller Quecksilbersalze in Pyridin das Quecksilber als rotes Schwefelquecksilber ausgeschieden. Die Reaktion ist erklärlich durch die Annahme, daſs schwarzes Schwefelquecksilber als die unbeständigere Modifikation in stark schwefelwasserstoffhaltigem Pyridin löslich ist und aus dieser Lösung die beständigere Form des roten Schwefelquecksilbers sich kristallinisch ausscheidet. Gestützt wird diese Erklärung durch die Thatsache, daſs in den ammoniakalischen Lösungen des Quecksilberjodids und -cyanids durch Schwefelwasserstoff die rote Modifikation sehr viel schneller ausgeschieden wird, da die Lösungsfähigkeit durch die Bildung von Schwefelammonium vergröſsert wird und somit auch die Umkristallisation mit gröſserer Geschwindigkeit vor sich gehen kann. Daſs in diesen schwefelammoniumhaltigen Lösungen Quecksilber und Schwefel, sei es als einfache oder komplexe Ionen vorhanden sind, geht daraus hervor, daſs auf Zusatz von Wasser schwarzes Schwefelquecksilber ausfällt.

f) Durch Stannochlorid in Pyridin werden alle löslichen Quecksilbersalze als metallisches Quecksilber gefällt, da Merkurosalze in Pyridin nicht beständig sind.

g) Bei den einzelnen Salzen zeigen sich noch folgende Abweichungen:

Quecksilberchlorid

bildet mit Ammoniak eine Doppelverbindung und wird aus seiner Lösung in Pyridin durch Ammoniak vollständig gefällt. Sulfocyanammonium setzt sich unter Ausscheidung von NH_4Cl um. Durch Silbersulfat wird unlösliches Quecksilbersulfat ausgeschieden.

Quecksilberbromid

bildet mit Ammoniak ebenfalls ein Additionsprodukt und wird aus seiner Lösung in Pyridin durch Ammoniak vollständig gefällt.

Quecksilberjodid

wird aus seiner Lösung durch Ammoniak nur höchst unvollständig niedergeschlagen, und aus

Quecksilbercyanid

in Pyridin wird durch Ammoniak keine Doppelverbindung ausgeschieden.

2. Silbersalze.

a) Die Molekulargewichtsbestimmungen für die in Pyridin gelösten Silbersalze lassen eine Ionenspaltung der gelösten Salze nicht erkennen. Die aus den Versuchen erhaltenen Werte sind ohne Ausnahme gröfser wie die theoretisch für die übliche Molekularformel berechneten.

b) Freier Schwefel wirkt auf alle in Pyridin gelösten Silbersalze[1] in der Wärme unter Bildung von schwarzem Schwefelsilber ein.

c) Gegenüber dem Verhalten der Silbersalze in wässerigen Lösungen wurden in Pyridin folgende abweichende Reaktionen festgestellt:

Silbernitrat.

Aus der Lösung des $AgNO_3$ schlägt Sulfocyankalium KNO_3 nieder.[2]

Quecksilberjodidjodkalium fällt ebenfalls KNO_3.

Baryumjodid gibt einen Niederschlag von $Ba(NO_3)_2$.[2]

Strontiumchlorid scheidet $Sr(NO_3)_2$ aus.

Ammoniak verbindet sich mit $AgNO_3$ zu $AgNO_3.2NH_3$.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 105.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 1003.

Silbersulfat.

Aus der Lösung des Silbersulfats in Pyridin wird durch Bleichlorid Bleisulfat, durch Calciumchlorid Calciumsulfat und durch Quecksilberbromid Quecksilbersulfat ausgeschieden.

Ammoniak verbindet sich mit Ag_2SO_4 zu $Ag_2SO_4.4NH_3$.

3. Kupferchlorid.

Silbersulfat schlägt aus der Lösung des Kupferchlorids $CuSO_4$ nieder. Ammoniumsalze setzen sich um unter Bildung von unlöslichem NH_4Cl. Ammoniak verbindet sich mit Kupferchlorid zu $CuCl_2.4NH_3$.

4. Ferrichlorid.

Durch die Reduktionsmittel Kupferchlorür und Stannochlorid wird Ferrichlorid in Pyridin zu Ferrochlorid reduziert. Von Ammoniak wird alles Eisenchlorid als Doppelverbindung gefällt. Sulfocyanammonium gibt einen Niederschlag von NH_4Cl.

5. Ferrochlorid.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod oxydieren Ferrochlorid in Pyridin zu Ferrisalzen. Silbersulfat setzt sich um unter Bildung von unlöslichem $FeSO_4$. Sulfocyanammonium gibt einen Niederschlag von NH_4Cl. Ammoniak scheidet alles Ferrochlorid als Doppelverbindung aus.

II. Die molekulare Siedepunktserhöhung für Pyridin wurde zu 28.4 gefunden.

III. Die aus der Beobachtung der Siedepunktserhöhung bestimmten Molekulargewichte geben fast in allen Fällen zu hohe Werte. Auf eine Dissoziation der gelösten Metallsalze, die auf diesem Wege nachweisbar wäre, kann aus den erhaltenen Resultaten nicht geschlossen werden. Vielmehr scheint Grund zu der Annahme vorhanden, dafs in der Lösung eine Assoziation von Molekülen des Lösungsmittels mit den Molekülen oder Ionen der gelösten Metallsalze statt hat.

IV. In vielen Fällen verlaufen die Reaktionen zwischen den gelösten Salzen und den angewandten Reagentien wie in wässerigen Lösungen, lassen also auf einen Zerfall der gelösten Salze in Ionen schliefsen. Auch die in Pyridin anders wie in Wasser verlaufenden Reaktionen liefern den Beweis, dafs, wenn man die chemischen Umsetzungen als Ionenreaktionen betrachtet, ein wenigstens teilweiser

elektrolytischer Zerfall der in Pyridin gelösten Metallsalze anzunehmen ist.

V. Das Entstehen der Niederschläge hängt von den Produkten ab, die sich aus den vorhandenen Ionen bilden können. Haben diese Produkte in Pyridin ein kleines Löslichkeitsprodukt, so fallen sie aus, da das Löslichkeitsprodukt dann bald überschritten wird; können dagegen die Ionen nebeneinander in Pyridin bestehen, so tritt keine Ausscheidung ein, sondern es kann in manchen Fällen die Umsetzung zwischen den in Lösung befindlichen Ionen an einer Farbänderung erkannt werden.

VI. Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der in Pyridin gelösten Metallsalze gegenüber ihrem Verhalten in Wasser ist in allen Fällen bemerkbar, wo in den wässerigen Lösungen die Reaktionen unter Mitwirkung des Wassers verlaufen. Auch für Pyridin gilt der für andere Lösungsmittel[1] bewiesene Satz, daſs Lösungen von wasserfreien Neutralsalzen in indifferenten wasserfreien Lösungsmitteln neutral reagieren.

VII. Die Angabe,[2] daſs ein manchmal ziemlich beträchtlicher Wassergehalt für den Verlauf der Reaktionen in Pyridin ohne Einfluſs ist, konnte wiederholt bestätigt werden. Vielleicht tritt bei dem groſsen Überschuſs des Pyridins eine Assoziation der Wassermolekeln mit Molekülen des Lösungsmittels ein.

Nachdem in dieser Arbeit die Umsetzungen der wichtigsten Salze eingehend untersucht worden sind, erscheint es aussichtslos, noch weitere Reaktionen in Pyridin anzustellen. Es wird nun gelten, durch Leitfähigkeitsmessungen die Beeinflussung des Dissoziationsgrades in Pyridin gelöster Salze, sowie die Änderung der Löslichkeiten bei Wasserzusätzen zu ermitteln und nach dieser Seite hin sind auch bereits Versuche im Gange, über die später berichtet werden soll.

[1] Schulz, Inaug.-Diss Gieſsen 1901. — Müller, Inaug.-Diss. Gieſsen 1904.
[2] Naumann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 1004.

Gieſsen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1905.

Über chlorierte Antimoniate und die Metachlorantimonsäure.

Von

R. F. Weinland und Hans Schmid.

Im Verein mit Fr. Schlegelmilch und C. Feige hatte der eine von uns[1] eine Reihe von Doppelsalzen vom Antimonpentachlorid und Antimonpentabromid mit positiven Choriden, bezw. Bromiden, beschrieben. Diese wurden als chlorierte und bromierte Antimoniate aufgefaſst.

Wir haben die Untersuchung dieser Körper fortgesetzt und berichten in der vorliegenden Abhandlung über deren Resultate.

Der Übersichtlichkeit halber sei das Ergebnis dieser neuen Versuche hier zunächst kurz zusammengefaſst.

1. Wir haben die damals unbekannte, der Mehrzahl jener Salze zugrunde liegende Metachlorantimonsäure, $SbCl_6H.4^1/_2U_2O$, dargestellt.

2. Haben wir gefunden, daſs das Chlor dieser Säure und überhaupt der chlorierten Antimoniate so fest am Antimon haftet, daſs durch Silbernitrat sogleich nur ein sehr geringer Teil davon gefällt wird.

3. Vermochten wir eine Anzahl von Schwermetallsalzen, deren Darstellung aus saurer Lösung früher vergeblich versucht worden war, aus einer mit Ammoniak oder Pyridin versetzten Lösung zu erhalten. Die Salze enthalten Ammoniak, resp. Pyridin, z. B. $SbCl_6Ag.2NH_3$, resp. $2C_5H_5N$ und $(SbCl_6)_2Cu.5NH_3$.

4. Erhielten wir von der Metachlorantimonsäure mit Ammoniak, Pyridin, Chinolin basische Salze der Zusammensetzung: $SbCl_6H.2NH_3$ (Pyridin, Chinolin), sogenannte anomale Ammoniumsalze.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 244.

5. Fanden wir ein bis jetzt unbekanntes Salz einer einsäurigen Base von der Pyrochlorantimonsäure, $SbCl_7H_2$, nämlich das Chinolinsalz.

6. Wiesen wir nach, dafs vom Chinolin und Pyridin aufser den von ROSENHEIM und STELLMANN[1] dargestellten Salzen der Formel $Sb_2Cl_{13}H_3.3C_5H_5N$, resp. $3C_9H_7N$ und den obengenannten Salzen auch diejenigen der Metachlorantimonsäure existieren.

Die Mehrzahl der von WEINLAND, SCHLEGELMILCH und FEIGE dargestellten Salze leiten sich, wie oben bemerkt, von der Metachlorantimonsäure ab, z. B. $SbCl_6K.H_2O$; $(SbCl_6)_2Ca.9H_2O$; $(SbCl_6)_3Al.15H_2O$; $SbBr_6NH_4.H_2O$; $(SbBr_6)_2Ni.12H_2O$; $(SbBr_6)_3Fe.14H_2O$ usw.

Einige zeigen dagegen eine andere Zusammensetzung und zwar das Magnesiumsalz die Form $SbCl_5.MgCl_2.9H_2O$ und das Ferrisalz und grüne Chromisalz die folgende; $SbCl_5.FeCl_3.8H_2O$ und $SbCl_5.CrCl_3.10H_2O$. Aufserdem existiert noch ein violettes Chromisalz der Zusammensetzung $(SbCl_5)_3.CrCl_3.13H_2O$ her. Entsprechend der obigen Auffassung der Salze $SbCl_6R^I$ als Metachlorantimoniaten wurde das Magnesiumsalz auf die Pyrochlorantimonsäure $SbCl_7H_2$ und das Ferri- und Chromisalz auf die Orthochlorantimonsäure $SbCl_8H_3$ zurückgeführt.

Gegen diese Anschauung der sich nicht von der Metachlorantimonsäure ableitenden Salze wandte sich P. PFEIFFER[2] besonders hinsichtlich des grünen Chromisalzes $SbCl_5.CrCl_3.10H_2O$, indem er auf die Konstitutionsbestimmung des grünen und violetten Chromichlorids $CrCl_3.6H_2O$, welche isomer sind, durch WERNER und GUBSER[3] hinwies. Hiernach kommen den beiden Chloriden folgende Formeln zu:

$$\left[\begin{matrix}Cl_2\\Cr(4H_2O)\end{matrix}\right]Cl + 2H_2O \qquad \left[(Cr.6H_2O)\right]Cl_3.$$

grünes Chlorid — violettes Chlorid.

Im ersteren ist nur ein Chloratom beweglich, d. h. durch Silbernitrat fällbar — das Salz fungiert wie ein einwertiges Chlorid — im violetten sind alle drei Chloratome fällbar. Demgemäfs leitet PFEIFFER das grüne Salz $SbCl_5.CrCl_3.10H_2O$ von der Metachlorantimonsäure

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 3377.
[2] *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 349.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1579.

ab: $SbCl_6.CrCl_3.10H_2O$, und er fand bei einem qualitativen Versuche, dafs aus einer Lösung des Salzes in Wasser, nachdem das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt war, Silbernitrat nicht sogleich das gesamte Chlor fällte. Quantitativ hat er die gefällte Chlormenge nicht bestimmt.

Wie der eine von uns im Verein mit A. KOCH[1] gefunden hat, ist die Menge des aus dem grünen Chromchloridhydrat durch Silbersalze fällbaren Chlors einerseits von der Natur des Silbersalzes, andererseits von der Stärke und Menge der zugefügten Säure abhängig. Nur bei Gegenwart starker Säuren nicht unter einer gewissen Menge (NO_3H, ClO_3H, ClO_4H etc.) erhält man jenes eine Chloratom gefällt, sonst fällt mehr heraus.

Als wir unter Beobachtung dieses Umstandes die Menge des aus dem grünen Salze $SbCl_5.CrCl_3.10H_2O$ durch Silbernitrat sogleich fällbaren Chlors ohne Beseitigung des Antimons, indem wir Weinsäure zusetzten, bestimmen wollten, fanden wir die interessante Tatsache, dafs auch an Antimon gebundenes Chlor nicht sogleich durch Silbernitrat gefällt wird. Wir untersuchten daher zunächst einige der chlorierten Antimoniate in dieser Hinsicht und konstatierten, dafs bei schnellem Filtrieren in der Kälte bei den Salzen, die sich von der Metachlorantimonsäure ableiten, von den 6 vorhandenen Chloratomen nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ Atom gefällt wird. Dabei beobachteten wir, dafs Salpetersäure die allmählich stattfindende Zersetzung der Chlorantimonsäure durch Wasser in Antimonsäure und Salzsäure sehr verlangsamt, so dafs Lösungen der Salze in kalter Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat in den ersten Sekunden klar bleiben.[2]

Damit wird unsere frühere Auffassung dieser Salze als chlorierter Antimoniate bewiesen und ihre Anschauung als Doppelsalze ist ausgeschlossen. Eine weitere Stütze hierfür ist die Auffindung der Metachlorantimonsäure selbst, die sich bei den Fällungen mit Silbernitrat ebenso verhält, wie ihre Salze.

Bei dem Magnesiumsalz $SbCl_5.MgCl_2.9H_2O$ und beim Eisensalz $SbCl_5.FeCl_3.8H_2O$, die wir von der Pyro- und Orthochlorantimon-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 296.

[2] Weinsäure verlangsamt die Zersetzung durch Wasser nicht, sie verhindert nur die Abscheidung der Antimonsäure. Indessen ist ihr Zusatz zunächst gar nicht nötig, da sich bei schnellem Filtrieren keine Antimonsäure abscheidet. Zur Bestimmung des Chlors im Filtrat mufs dagegen Weinsäure zugesetzt werden. Weiteres hierüber s. u. S. 51 bei den Fällungen im Ferrisalz.

säure ableiteten, ergaben die Fällungen, dafs auch unter den günstigsten Bedingungen beim Magnesiumsalz stets wenigstens $1^1/_2$, beim Eisensalz $2^1/_3$ Atome Chlor sofort gefällt werden.

Die angegebenen Chlormengen erhält man unter Zusatz von Salpetersäure, in wässeriger Lösung fällt etwas, jedoch nicht viel mehr heraus. Dagegen zeigte sich beim grünen Chromchlorantimoniat eine starke Abhängigkeit der gefällten Chlormenge von der Gegenwart und Menge der Salpetersäure, wie nach den Beobachtungen von Weinland und Koch beim grünen Chromchlorid allein zu erwarten war. Es werden nämlich in rein wässeriger Lösung von den vorhandenen 8 Chloratomen beinahe wie beim Ferrisalz sogleich $2^1/_2$ Atome gefällt. Diese Menge sinkt bei Zusatz von Salpetersäure auf $^1/_2$ Atom Chlor, so dafs wir annehmen müssen, dafs in der Lösung des Salzes 2 Chloratome wie im grünen Chromchloridhydrat fest an das Chrom gebunden sind. Hiernach erscheint die Pfeiffersche Auffassung des Salzes als eines solchen der Metachlorantimonsäure $SbCl_6.CrCl_2.10H_2O$ durch die Fällungen bestätigt. Auffallend ist es nur, dafs ein von Nilson[1] dargestelltes olivengrünes Chromisalz der Platinchloridchlorwasserstoffsäure von der Zusammensetzung $PtCl_6.CrCl.10.5H_2O$ existiert, worin das grüne Chromchloridhydrat wie ein zweiwertiges Chlorid fungiert.

Bezüglich des Magnesium- und Eisensalzes hält es Pfeiffer für wahrscheinlich, dafs auch diese sich von der Metachlorantimonsäure ableiten, $[SbCl_6]MgCl.9H_2O$, $[SbCl_6]FeCl_2.8H_2O$ im Hinblick auf den von Werner aufgestellten Grenztypus von sechs Chloratomen im negativen Teil der Chlorosalze. Er fügt hinzu: „Das Vorkommen eines höheren Typus würde nur dann einwandsfrei begründet sein, wenn es gelänge, Alkalisalze desselben oder Salze mit alkaliähnlichen, einwertigen Radikalen darzustellen.“

Es ist uns nun gelungen, einen solchen Typus vom Chinolin darzustellen, nämlich eine dem Magnesiumsalze entsprechende Verbindung $SbCl_7H_2.2C_9H_7N.H_2O$. Aufserdem existieren aber noch folgende halogenisierte Antimoniate, die über den Grenztypus hinausgehen, nämlich das von Rosenheim und Stellmann[2] dargestellte Pyridinsalz $Sb_2Cl_{13}H_3.3C_5H_5N$, dessen Zusammensetzung wir bestätigt haben, sowie das Chinolin- und Dimethylanilinsalz derselben Säure,

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9** (1876), 1059. Higley, *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904), 619; *Chem. Centrbl.* **1904** II, 502, beschreibt dieses Salz irrtümlicherweise als von ihm neu dargestellt.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 3378.

aufserdem die von denselben Autoren dargestellten Bromantimoniate $SbBr_7H_2$.2 Pyridin — Chinolin — Dimethylanilin, sowie das von Weinland und Feige erhaltene Salz $Sb_2Cl_{18}Cs_3.2H_2O$. Hiernach liegt kein Grund mehr vor, wenigstens das Magnesiumsalz auf die Metachlorantimonsäure zurückzuführen und bezüglich des Eisensalzes gewinnt die frühere Auffassung als eines Orthochlorantimoniats $SbCl_8Fe.8H_2O$ an Wahrscheinlichkeit. Dagegen scheinen nun für die von Pfeiffer entwickelten Konstitutionsformeln die bei den Fällungen mit Silbernitrat gemachten Beobachtungen zu sprechen, dafs nämlich beim Magnesiumsalze sogleich $1^1/_2$ Atome und beim Ferrisalz $2^1/_2$ Atome Chlor niedergeschlagen werden, während beim Kaliumsalz, das sich von der Metachlorantimonsäure ableitet, nicht mehr als $^1/_2$ Atom Chlor gefällt wird. Allein unsere Fällungsversuche beim Chinolinsalz $SbCl_7H_2.2C_9H_7N.H_2O$ ergaben, dafs auch bei diesem ungefähr $1^1/_2$ Atome Chlor gefällt werden, so dafs man schliefsen mufs, dafs in der Säure $SbCl_7H_2$ ein Chloratom durch Wasser auch bei Gegenwart von Salpetersäure sogleich abgespalten wird. Behandelt man das Salz mit verdünnter Salpetersäure, worin es unlöslich ist, so wird in der Tat eben dieses Chloratom als Chinolinchlorhydrat abgespalten und geht in Lösung.

Hieraus geht hervor, dafs aus den Ergebnissen der Chlorfällungen mit Silbernitrat kein sicherer Schlufs auf die Konstitution des Eisen- und Magnesiumsalzes gezogen werden kann. Sie beweisen nur, dafs 6 Chloratome so fest an das Antimon gebnnden sind, dafs sie durch Silbernitrat nicht gefällt werden. Man findet zwar stets $^1/_3$—$^1/_2$ Atom von den 6 Chloratomen gefällt, allein dies rührt daher, dafs Wasser die Salze allmählig unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt, welche Zersetzung durch Salpetersäure verlangsamt wird.

Die feste Bindung dieser 6 Chloratome in der Metachlorantimonsäure geht ferner ganz besonders daraus hervor, dafs es uns gelungen ist, durch Versetzen der wässerigen Lösung der Säure mit ammoniakalischem Silbernitrat ein gelbes, kristallinisches Silbersalz der Formel $SbCl_6Ag.2NH_3$ zu fällen. Dieses Salz ist ganz beständig und wird erst beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Säuren unter Abscheidung von Chlorsilber und Antimonsäure zersetzt. Ein ähnliches Verhalten kennt man bis jetzt bei chlorierten Säuren von der Platinchlorwasserstoffsäure und von der Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Diesen Säuren reiht sich die Metachlorantimonsäure demnach an. Es sei hier erwähnt, dafs die

der Metachlorantimonsäure in vieler Beziehung nahe stehende Hexachlorzinnsäure nach unseren Beobachtungen kein Silbersalz bildet, und dafs Silbernitrat aus ihr alle 6 Chloratome fällt.

Aufser dem obigen Silbersalz haben wir auf dieselbe Weise noch ein sehr schön kristallisiertes Kupfersalz $(SbCl_6)_2Cu.5NH_3$, ein Kadmiumsalz $(SbCl_6)_2Cd.7NH_3$, ein Zinksalz $(SbCl_6)_2Zn.4NH_3$ und ein Nickelsalz $(SbCl_6)_2Ni.6NH_3$ erhalten. Diesen Ammoniaksalzen entsprechende Pyridinsalze erhielten wir in guter Krystallisation von Silber und Kupfer, $SbCl_6Ag.2C_5H_5N$ u. $(SbCl_6)_2Cu.5C_5H_5N$.

Die Beständigkeit der Metachlorantimonsäure gegen Ammoniak läfst sich ferner daraus ersehen, dafs aus einer wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz überschüssigen Ammoniaks nicht, wie man erwarten sollte, Antimonsäure, sondern ein basisches Ammonsalz der Zusammensetzung $SbCl_6H.2NH_3$ sehr schön kristallisiert sich ausscheidet. Aufserdem existieren ein diesem entsprechendes Pyridin- und Chinolinsalz, die alle sehr gut kristallisiert und durchaus beständig sind. Diese Salze gehören zu den von Werner[1] neuerdings zusammengestellten „anomalen" Ammoniumsalzen.

Endlich haben wir noch, bei Gelegenheit der Darstellung des oben erwähnten Chinolinpyrochlorantimoniats, die von Rosenheim und Stellmann nicht beobachteten Formen $SbCl_6H.C_5H_5N$ und $SbCl_6H.C_9H_7N$ erhalten, so dafs nunmehr vom Pyridin die folgenden Salze chlorierter Antimonsäuren existieren:

1. das basische Salz $SbCl_6H.2C_5H_5N$;
2. das Pyridinmetachlorantimoniat $SbCl_6H.C_5H_5N$;
3. das von Rosenheim und Stellmann beobachtete Salz $Sb_2Cl_{13}H_3.3C_5H_5N$.

Das letztere wird von diesen Autoren als in braunen, goldglänzenden Nadeln kristallisiert beschrieben, die durch Wasser unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt werden. Wir fanden, dafs alle diese Pyridinsalze in reinem Zustande farblos sind und dafs erst nach längerem Kochen der verdünnten,[2] klaren wässerigen Lösung geringe Trübung durch Ausscheidung von sehr wenig Antimonsäure eintritt; erst nach sehr langem Stehen dieser Lösung scheidet sich die Antimonsäure völlig ab.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 147.

[2] Konzentrierte Lösungen zersetzen sich rascher; dies beobachtet man übrigens auch bei den Metallsalzen der chlorierten Antimonsäuren.

Aufserdem beobachteten wir noch, als wir das normale Salz $SbCl_6H.C_5H_5N$ aus verdünnter Salzsäure umkristallisierten, Pyridinchlorantimoniate, in denen Chlor durch Sauerstoff resp. Hydroxyl ersetzt ist, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Von Chinolin existieren folgende vier Salze:

1. Das basische Salze $SbCl_6H.2C_9H_7N$;
2. das Metachlorantimoniat $SbCl_6H.C_9H_7N$;
3. das Pyrochlorantimoniat $SbCl_7H_2.2C_9H_7N.H_2O$;
4. das von Rosenheim und Stellmann dargestellte Salz $Sb_2Cl_{13}H_3.3C_9H_7N$.

Experimenteller Teil.

I. Metachlorantimonsäure, $SbCl_6H.4^1/_2H_2O$.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man am einfachsten folgendermafsen: Man löfst Antimonoxyd in etwa der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure und leitet Chlor bis zur völligen Sättigung in diese Lösung ein. Beim Einleiten färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkler, dann bei weiterem Einleiten hell grünlich-gelb. Die Lösung wird auf dem Wasserbade etwas konzentriert, Chlorwasserstoff eingeleitet und zur Kristallisation über Schwefelsäure in die Kälte gestellt (Temperatur mindestens 0°). Es erleichtert die Kristallisation, wenn man die Lösung mit einem Kristall der Säure impft. Die Ausbeute ist sehr gut und die Säure ist nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen über Schwefelsäure direkt rein.

Sie bildet Aggregate übereinander geschichteter, dicker, flacher, gut begrenzter Prismen, von der grünlich-gelben Farbe des Chlors. Die Kristalle sind sehr hygroskopisch und verwittern allmählich über Schwefelsäure.

Die Säure ist in Wasser unter Abkühlung, ferner in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht klar löslich. Die Lösungen in Alkohol und Aceton reagieren neutral. Die wässerige Lösung der Säure scheidet beim Stehen, schneller beim Kochen, Antimonsäure ab. Die Lösung in 10 % Salzsäure bleibt beim Stehen und beim Kochen klar. Lösungen in schwächerer Salzsäure trüben sich je nach dem Gehalt an Salzsäure mehr oder weniger rasch. Auch Salpetersäure verlangsamt diese Zersetzung durch Wasser (siehe hierüber weiter unten bei den Fällungen S. 47). Die Lösungen in Alkohol, Aceton und Eisessig hingegen bleiben sowohl beim

Stehen als auch beim Kochen völlig klar. Alkalien und Alkalikarbonate scheiden aus der wässerigen Lösung sofort Antimonsäure ab; das Verhalten gegen Ammoniak siehe S. 59.

Aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung der Säure geht hervor, daſs sie annähernd in zwei Ionen gespalten ist. Da aus der salpetersauren Lösung der Säure durch Silbernitrat zunächst kein Chlorsilber gefällt wird, muſs man annehmen, daſs sie von Wasser nicht sogleich unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt wird; die Depression muſs daher darauf zurückgeführt werden, daſs die Säure in die Ionen $SbCl_6^{\cdot}$ und H' zerfällt. Es sei noch bemerkt, daſs während der Bestimmung die Lösung sich nicht unter Abscheidung von Antimonsäure trübte. Da jedoch nur in wässeriger Lösung ohne Zusatz von Salpetersäure gearbeitet werden konnte, in welcher auch bei 0° eine wenn auch geringe Zersetzung der Säure stattfindet, fanden wir eine etwas gröſsere Depression, als zwei Ionen entspricht. Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung bei den Salzen konnten nicht ausgeführt werden, da diese sich während des Versuches unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzten.

I. 0.1932 g Säure gelöst in 15.30 g Wasser riefen eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.130° hervor; somit gefundenes Molekulargewicht 180.

II. 0.4268 g Säure, gelöst in 14.03 g Wasser, Gefrierpunktserniedrigung: 0.297°; somit Molekulargewicht 190.

Berechnet für $^1/_2 SbCl_6H.4.5H_2O$: 207.5.

Analyse.

I. 0.1112 g Substanz lieferten 0.2310 AgCl = 51.36 °/₀ Cl.
0.4508 g Substanz lieferten 0.3844 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0.3176 g 0.1508 Sb_2S_3 ergaben = 28.92 °/₀ Sb.

II. 0.4626 g Substanz lieferten 0.9581 g AgCl = 51.20 °/₀ Cl.
0.4626 g Substanz lieferten 0.2439 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0.2233 0.1725 Sb_2S_3 ergaben = 29.09 Sb.
1.3777 g Substanz ergaben 0.3150 g Wasser = 22.86 °/₀ H_2O.[1]

[1] Das Wasser wurde durch Auffangen im Chlorcalciumrohr bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Säure in einem Porzellanschiffchen mit Bleioxyd gemischt, darüber eine Schicht gepulvertes Eisen ausgebreitet, nochmals Bleioxyd darauf gebracht und durch mäſsiges Erhitzen das Wasser ausgetrieben.

Berechnet für:		Gefunden:	
$SbCl_6H.4^1/_2H_2O$		I.	II.
Sb	28.96 %	28.92	29.09
Cl	51.26 „	51.36	51.20
H_2O	21.71 „ [1]	—	22.86

ENGEL gibt an,[2] durch Auflösen des Hydrats $SbCl_5.4H_2O$ in möglichst wenig Wasser und Einleiten von Salzsäure bei 0° einen Körper der Zusammensetzung $SbCl_5.5HCl.10H_2O$ erhalten zu haben. Es ist uns nicht gelungen, denselben darzustellen; auch bei genauester Einhaltung der Vorschrift erhielten wir stets die Metachlorantimonsäure. Auffallend erscheint es uns, dafs, wie ENGEL angibt, ein solches Chlorid luftbeständig sein soll.

II. Chlorfällungen mit Silbernitrat.

Wie oben erwähnt, fällt Silbernitrat aus der wässerigen Lösung der Säure und der Salze sogleich nur einen kleinen Teil des Chlors. Um möglichst wenig Chlor in der ersten Fällung zu erhalten, ist es nötig, genau die folgenden Punkte zu beachten.

R. F. WEINLAND und A. KOCH benutzten bei ihren Versuchen über die Fällbarkeit des Chlors im grünen Chromchloridhydrat Goochtiegel.

Wir fanden, dafs man Chlorsilber noch rascher als auf Goochtiegeln auf einer mit Asbest beschickten, breiten Nutsche[3] absaugen kann, nämlich bei einer Flüssigkeitsmenge von 50 ccm im Laufe von etwa 10 Sekunden. Wir arbeiteten in Erlenmeyerkölbchen bei 0°, indem wir sie mindestens eine halbe Stunde in schmelzendes Eis stellten.

Im einzelnen verfuhren wir folgendermafsen: Man wägt die Substanz in ein trockenes Erlenmeyerkölbchen, verschliefst gut, damit die Verbindungen nicht feucht werden und stellt in Eis. In ein anderes Erlenmeyerkölbchen bringt man etwa 25 ccm Silbernitratlösung, in ein drittes etwa 25 ccm Wasser, resp. die berechnete

---

[1] Wie ersichtlich erhält man bei dieser Wasserbestimmung aufser dem Kristallwasser das Wasserstoffatom der Säure als Wasser, man findet also 5 Mol. Wasser.

[2] *Compt. rend.* 106, 1799; *J. B.* 1888, 640.

[3] Man legt in die Nutsche zunächst Filtrierpapier und darauf den Asbest. Filtrierpapier allein hält das sehr fein ausfallende Chlorsilber nicht zurück.

und mit Wasser auf 25 ccm gebrachte Menge der Salpetersäure und kühlt ab. Das Silbernitrat setzt man in beliebigem Überschusse zu, da wir fanden, dafs auch ein grofser Überschufs ohne Einflufs auf die Menge des gefällten Chlors ist.

Man löfst jetzt die Substanz in dem abgekühlten Lösungsmittel, fügt die Silbernitratlösung hinzu, schüttelt um und bringt ohne Verzug auf die Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser nach. Das klare, sich allmählich trübende Filtrat versetzt man mit Weinsäure und Salpetersäure und erwärmt etwa zwei Stunden, wobei das Chlorsilber völlig ausfällt. Das auf der Nutsche befindliche Chlorsilber löst man in Ammoniak, wäscht gut nach und fällt mit Salpetersäure. Bei den Versuchen in salpetersaurer Lösung ist es wesentlich, die Verbindungen in der Salpetersäure zu lösen und diese nicht erst mit dem Silbernitrat der wässerigen Lösung der Verbindung zuzusetzen.

Die Menge des gefällten Chlorsilbers ist besonders von folgenden Punkten abhängig:

1. Vom raschen Abfiltrieren;
2. von der Temperatur;
3. von der Menge der zugesetzten Salpetersäure, weniger von der Lösungszeit, sehr wenig vom Volumen, garnicht von der Menge des zugesetzten Silbernitrats.

1. Metachlorantimonsäure, $SbCl_6H.4^1/_2H_2O$.

Tabelle 1a.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung und bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure; Temperatur 0°, Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_6H.4^1/_2H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol $SbCl_6H.4^1/_2H_2O$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor %
0.1350	0	0.0420	0.2358	7.69	43.19	50.88
0.1129	50	0.0274	0.2041	6.00	44.70	50.70
0.1118	150	0.0231	0.2054	5.11	45.43	50.54
0.1063	300	0.0144	0.2031	3.35	47.24	50.59
0.1086	0	0.0363	0.1862	8.27	42.39	50.66

Berechnet für 6 Cl = 51.26 % Cl
für 1 Cl = 8.54 % Cl.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dafs aus wässeriger Lösung unser diesen Umständen Silbernitrat nicht ganz ein Chloratom fällt, bei Zusatz von Salpetersäure sinkt die Menge des sogleich gefällten Chlors; sie beträgt bei 300 Mol. Salpetersäure noch nicht 1/2 Atom Chlor. Wir bemerken indes, dafs die Werte dieser Tabellen selbst bei möglichster Einhaltung derselben Arbeitsbedingungen um 1 bis 2 % schwanken können.

Der letzte Versuch der Tabelle wurde in alkoholischer Lösung ausgeführt; er ergab dasselbe Resultat, wie derjenige in wässeriger.

Wie sehr konservierend Salpetersäure auf die Metachlorantimonsäure wirkt, geht aus den Versuchen der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle 1b.

Trübungsversuche der Lösung der Säure. 0.1 g Metachlorantimonsäure in 20 ccm Wasser resp. Salpetersäure gelöst; Temperatur 20°.

HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6H.4^1/_2H_2O$	Nach 1 Stunde	Nach 2 Stdn.	Nach 18 Stdn.	Filtrat nach 18 stündigem Stehen beim Kochen	Bemerkungen
0	opalisier.	starke Fällung von Antimons.	starke Fällung	starke Fällung	blieb 7 Minuten klar
50	klar	klar	deutliche Fällung	starke Fällung	lösten sich opalisierend und wurden dann klar
150	klar	klar	sehr geringe Fällung	starke Fällung	

Die Versuche der folgenden Tabelle sind bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden.

Tabelle 1c.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung der Metachlorantimonsäure und bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure; Temperatur 23°, Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_6H$ $4^1/_2H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6H.4^1/_2H_2O$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor %
0.1010	0	0.0534	0.1533	13.07	37.53	50.60
0.1096	150	0.0416	0.1831	9.39	41.31	50.70
0.1191	300	0.0473	0.1951	9.82	40.50	50.32

Berechnet für 6 Cl = 51.26 % Cl
für 1 Cl = 8.54 % Cl.

Die Werte sind durchgehend um etwa 5 % höher, als die bei 0° erhaltenen. Man kommt auch bei Zusatz von viel Salpetersäure nicht unter 1 Atom Chlor herunter.

Auch die nächste Tabelle zeigt deutlich den die Zersetzung hemmenden Einfluſs der Salpetersäure.

Tabelle 1d.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung der Metachlorantimonsäure unter Zusatz von 150 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Metachlorantimonsäure. Volumen = 50 ccm. Das gefällte Chlorsilber wurde sofort abfiltriert. Die Lösungen standen bei 0° die in der Tabelle angegebene Zeit, erst dann wurde gefällt.

$SbCl_6H.4\frac{1}{2}H_2O$ g	Zeit des Stehenlassens der Lösung	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor in %
0.1118	sofort gefällt	0.0231	0.2054	5.11	45.43	50.54
0.1054	1 Stunde	0.0201	0.1970	4.72	46.22	50.94
0.1132	6 Stunden	0.0451	0.1871	9.85	40.87	50.72
0.1105	24 Stunden	0.0457	0.1828	10.23	40.90	51.13

Berechnet für 6 Cl = 51.26 % Cl
für 1 Cl = 8.54 % Cl.

Wie man aus der Tabelle sieht, wird nach einer Stunde nicht mehr Cl gefällt als sogleich und selbst nach 24 Stunden wird erst etwas mehr Chlor gefällt, als einem Atom entspricht.

Dagegen schreitet bei Gegenwart von Silbernitrat und Abwesenheit von Salpetersäure die Zersetzung der Säure sehr schnell voran. Schon nach 10 Minuten ist etwas mehr als die Hälfte der Säure zersetzt, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 1e.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung der Metachlorantimonsäure ohne Zusatz von Salpetersäure. Das gefällte Chlorsilber wurde erst nach einiger Zeit abfiltriert. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm.

$SbCl_6H.4\frac{1}{2}H_2O$ g	Zeit des Stehenlassens der Fällung mit dem übersch. $AgNO_3$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor in %
0.1350	0 Min.	0.0420	0.2358	7.69	43.19	50.88
0.1022	5 Min.	0.0755	0.1359	18.27	32.88	51.15
0.1013	10 Min.	0.1178	0.0908	28.75	22.16	50.91
0.1023	20 Min.	0.1383	0.0745	33.42	18.01	51.43

Berechnet für 6 Cl = 51.26 % Cl
für 1 Cl = 8.54 % Cl.

Bei den in der nächsten Tabelle beschriebenen Versuchen wurde die Säurelösung mit Silbernitrat und steigenden Mengen Salpetersäure versetzt und nach 10 Minuten langem Stehen filtriert. Man sieht wiederum, wie Salpetersäure die Zersetzung der Säure durch Wasser selbst bei Gegenwart von Silbernitrat verlangsamt.

Tabelle 1f.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung der Metachlorantimonsäure. Die mit Silbernitratlösung und steigenden Mengen von Salpetersäure versetzten Lösungen wurden, nachdem sie zehn Minuten standen, abfiltriert. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm.

$SbCl_6H.4^1/_2H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6H.4^1/_2H_2O$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor in %
0.1013	0	0.1178	0.0908	28.75	22.16	50.91
0.1208	50	0.1206	0.1269	24.68	25.97	50.65
0.1000	150	0.0687	0.1355	16.99	33.50	50.49
0.1086	300	0.0715	0.1509	16.28	34.36	50.64

Berechnet für 6 Cl = 51.26 % Cl
für 1 Cl = 8.54 % Cl.

2. Kaliummetachlorantimoniat, $SbCl_6K.H_2O$.

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, verhält sich dieses Salz ganz wie die Säure.

Tabelle 2.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung des Kaliummetachlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_6K.H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6K.H_2O$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor in %
0.1111	0	0.0215	0.2201	4.79	48.99	53.78
0.1119	15	0.0244	0.2201	5.39	48.63	54.02
0.1059	50	0.0132	0.2190	3.08	51.13	54.21
0.1038	150	0.0124	0.2146	2.95	51.12	54.07

Berechnet für 6 Cl = 54.52 % Cl
für 1 Cl = 9.09 % Cl.

3. Magnesiumpyrochlorantimoniat, $SbCl_7Mg.9H_2O$.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird aus diesem Salze durch Silbernitrat auch bei Zusatz von Salpetersäure mindestens die 1 ½ Atomen Chlor entsprechende Menge Chlorsilber gefällt.

Tabelle 3.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung des Magnesiumpyrochlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_7Mg.9H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_7Mg.9H_2O$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor in %
0.1067	0	0.0704	0.1216	16.31	28.18	44.49
0.1003	50	0.0462	0.1342	11.39	33.08	44.47
0.1000	150	0.0401	0.1405	9.91	34.74	44.65
0.1039	300	0.0460	0.1420	10.95	33.79	44.74

Berechnet für 8 Cl = 44.72 % Cl
für 1 Cl = 5.59 % Cl.

4. Chinolinpyrochlorantimoniat, $SbCl_7H_2.2C_9H_7N.H_2O$.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser so schwer löslich, daſs Chlorfällungen in wässeriger Lösung nicht ausgeführt werden können. Sucht man es in Salpetersäure zu lösen, so geht lediglich Chinolinchlorhydrat in Lösung und kein chloriertes Antimoniat. Dagegen läſst sich die Chlorfällung so ausführen, daſs man zur alkoholischen Lösung des Salzes Salpetersäure setzt und dann Silbernitrat. Bei der Säure haben wir gesehen (S. 47), daſs man in alkoholischer Lösung dieselbe Menge Chlor niedergeschlagen erhält, wie in wässeriger. Es zeigte sich, daſs von den sieben Chloratomen genau wie beim Magnesiumsalz bei ungefähr gleichem Säurezusatz nicht weniger als 1 ½ Atome Chlor gefällt werden.

Tabelle 4.

0.1063 g Substanz, in 50 ccm kaltem Alkohol gelöst, gaben nach Zusatz von 200 Mol. Salpetersäure mit Silbernitrat

in der ersten Fällung 0.0361 AgCl = 8.40 % Cl
in der zweiten Fällung 0.1290 AgCl = 30.01 % Cl
Zusammen: 38.41 % Cl

Berechnet für 7 Cl = 38.38 % Cl
für 1 Cl = 5.48 % Cl.

5. Ferriorthochlorantimoniat, $SbCl_8Fe.8H_2O$.[1]

Hier werden, wie erwähnt, nicht unter $2^1/_3$ Chloratomen gefällt, auch bei Zusatz von Salpetersäure.

Tabelle 5a.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung des Ferriorthochlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert

$SbCl_8Fe.8H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_8Fe.8H_2O$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor in %
0.1005	0	0.0693	0.1204	17.05	29.62	46.67
0.1003	50	0.0650	0.1224	16.02	30.17	46.19
0.1012	100	0.0591	0.1302	14.44	31.81	46.25
0.1043	300	0.0575	0.1379	13.63	32.68	46.31
0.1063	600	0.0602	0.1380	14.00	32.10	46.10

Berechnet für 8 Cl = 46.95 % Cl
für 1 Cl = 5.87 % Cl.

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle haben wir statt Salpetersäure Weinsäure benutzt. Es zeigte sich, daſs die Weinsäure auf die gefällte Chlormenge ohne Einfluſs ist. Hieraus geht hervor, daſs eine schwache Säure die Zersetzung der Chlorantimoniate durch Wasser nicht zu verlangsamen vermag. Weinsäure verhindert allerdings die Abscheidung der Antimonsäure, indessen erleidet die Metachlorantimonsäure auch bei ihrer Gegenwart völlige Zersetzung durch Wasser, was daraus hervorgeht, daſs ammoniakalisches Silbernitrat aus einer mit Weinsäure versetzten Lösung, die einige Zeit gestanden hat, nicht mehr das gelbe Silbersalz fällt (s. unten S. 54).

[1] Ich möchte an dieser Stelle einige Angaben in der Abhandlung von Weinland und Feige, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 244, 1903, berichtigen. Dort war dieses Eisensalz als neu angegeben worden, worauf mir Herr A. Rosenheim die Dissertation des Herrn W. Stellmann (Berlin 1901) zusandte, worin dieses Salz bereits beschrieben war. Ferner hatten Weinland und Feige behauptet, daſs ein Antimonpentabromid bis jetzt unbekannt sei. Auch dieses hat Herr Stellmann dargestellt. Es sei noch bemerkt, daſs obige Dissertation von W. Stellmann nicht im Chemischen Centralblatt referiert worden ist. Weinland.

Tabelle 5b.

Chlorfällungen in wässerigen Lösungen des Ferriorthochlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Weinsäure. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_8Fe.8H_2O$ g	Weinsäure Mol. auf 1 Mol. $SbCl_8Fe.8H_2O$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor in %
0.1014	10	0.0697	0.1218	17.00	29.70	46.70
0.1168	40	0.0789	0.1426	16.70	30.19	46.89
0.1063	100	0.0679	0.1312	15.80	30.52	46.32
0.1077	300	0.0722	0·1296	16.58	29.75	46.33

Berechnet für 8 Cl = 46.95 % Cl
für 1 Cl = 5.87 % Cl.

6. Violettes Chromimetachlorantimoniat, $(SbCl_6)_3Cr.15H_2O$.[1]

Dieses Salz verhält sich wie die Säure und das Kaliumsalz.

Von jedem der drei Ionen wird etwa $^1/_3$ Atom Chlor bei Gegenwart von 300 Mol. Salpetersäure gefällt.

Tabelle 6.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung des violetten Chrommetachlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$(SbCl_6)_3Cr\ 15H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $(SbCl_6)_3Cr.15H_2O$	Gefälltes AgCl sofort g	Gefälltes AgCl im Filtrat g	Gefälltes Chlor sofort %	Gefälltes Chlor im Filtrat %	Gesamtchlor in %
0.1030	0	0.0234	0.1776	5.62	42.63	48.25
0.1081	15	0.0257	0.1847	5.88	42.25	48.13
0.1050	50	0.0242	0.1808	5.70	42.58	48.28
0.1166	150	0.0203	0.2078	4.30	44.06	48.36
0.1045	300	0.0134	0.1902	3.18	45.11	48.29

Berechnet für 18 Chlor = 48.30 % Cl
fur 1 Chlor = 2.68 % Cl.

[1] Das von uns verwendete Salz enthielt 15 Mol. Kristallwasser.
0.4581 g Substanz ergaben 0.2555 g Antimonsulfid + Schwefel; davon 0.1776 g = 0.1468 g Sb_2S_3.
0.1926 g Substanz ergaben 0.3769 g AgCl.
0.5137 g Substanz ergaben 0.0279 g Cr_2O_3.

7. Grünes Chromchlorantimoniat, $SbCl_6CrCl_3.10H_2O$.

Aus diesem Salz wird durch Silbernitrat in wässeriger Lösung etwa die 2.5 Atomen Chlor entsprechende Menge Chlorsilber gefällt. Fügt man Salpetersäure hinzu, so sinkt im Gegensatz zum violetten Salz die Menge des gefällten Chlors beträchtlich und bei 150 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. des Salzes wird nur noch $^1/_2$ Atom Chlor von den vorhandenen acht gefällt. Diese Erscheinung rührt, wie in der Einleitung (S. 40) auseinandergesetzt wurde, daher, dafs im grünen Chromchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure[1] zwei Atome Chlor durch Silbernitrat nicht gefällt werden. Das gefällte $^1/_2$ Chloratom entstammt der Chlorantimonsäure.

Tabelle 7.

Chlorfällungen in wässeriger Lösung des grünen Chromchlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_6CrCl_3.10H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6.CrCl_3.10H_2O$.	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor in %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0.1079	0	0.0603	0.1364	13.82	31.26	45.08
0.1019	15	0.0267	0.1591	6.48	38.60	45.08
0.1139	50	0.0198	0.1861	4.30	40.40	44.70
0.1149	150	0.0140	0.1957	3.01	42.11	45.11

Berechnet für 8 Cl = 44.58 % Cl
für 1 Cl = 5.57 % Cl.

III. Schwermetallsalze der Metachlorantimonsäure mit angelagertem Ammoniak, resp. Pyridin.

Zur Darstellung der ammoniakhaltigen Salze fügt man zur frisch bereiteten wässerigen Lösung der Metachlorantimonsäure die mit Ammoniak im Überschufs versetzte, wässerige Lösung des

	Sb	Cl	Cr
Gefunden:	27.15 %	48.17 %	3.72 %
Berechnet:	27.29 %	48.30 %	3.94 %

Früher (Weinland und Feige, l. c. S. 254) waren nur 13 Mol. Wasser gefunden worden, wohl infolge einer teilweisen Verwitterung des Salzes über Schwefelsäure.

[1] In wässeriger Lösung fällt im grünen Chromchloridhydrat $^5/_6$ des vorhandenen Chlors aus, schon bei 15 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Salz jedoch nur noch etwa $^1/_3$ desselben, Weinland und Koch, (*Zeitschr. anorg. Chem.* **39**, 296, 1904).

betreffenden Schwermetallsalzes (Chlorid oder Sulfat oder Nitrat usw.). Das Schwermetallsalz mufs der Säure gegenüber in grofsem Überschusse vorhanden sein, damit nicht das basische Ammonsalz der Metachlorantimonsäure (siehe S. 59) ausfällt. Wichtig ist es, möglichst schnell zu arbeiten wegen der Einwirkung des Wassers auf die Metachlorantimonsäure. Zu grofser Überschufs von Ammoniak ist zu vermeiden, weil sonst wegen der Löslichkeit der Salze darin die Ausbeuten schlecht werden. Die Salze scheiden sich beim Zusammenbringen der Lösungen meist sogleich in kristallinischen Niederschlägen aus; man trennt sie möglichst schnell von der Mutterlauge, da sie von Ammoniak unter Bildung chlorfreier Antimoniate zersetzt werden. Sie werden auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet.

Um die pyridinhaltigen Salze darzustellen, fügt man zu der Lösung der Säure in etwa 80 $^0/_0$ igem Alkohol die mit überschüssigem Pyridin und Alkohol versetzte konzentrierte wässerige Lösung des betreffenden Schwermetallsalzes. Alkoholische Lösungen müssen verwendet werden, weil in wässeriger Lösung aufser dem Schwermetallsalz der Metachlorantimonsäure das Pyridinsalz derselben sich ausscheidet. Auch hier mufs so schnell wie möglich gearbeitet werden.

Diese Salze sind gut kristallisiert, staubtrocken und im Gegensatz zu den anderen Metallsalzen der Metachlorantimonsäure durchaus nicht hygroskopisch. Die Pyridinsalze sind ganz beständig, einige der Ammoniaksalze verändern allmählig ihre Farbe unter Zersetzung. Sie sind in Wasser meist unlöslich; lösen sie sich, wie das Kupfersalz, so zersetzt sich die sauer reagierende Lösung rasch. Säuren zersetzen sofort. In Ammoniak sind die Salze löslich.

1. Silbermetachlorantimoniat-Ammoniak, $SbCl_6Ag.2NH_3$.

Dieses Salz scheidet sich beim Zusammenbringen der Lösungen sofort aus. Es bildet ein goldgelbes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskope sechsseitige, durchsichtige Täfelchen. Im Laufe von einigen Tagen wird das gelbe Salz weifs, auch wenn es im Dunkeln aufbewahrt wird. Im Lichte wird es rasch weifs, dann violett. Übergiefst man das weifs gewordene Salz mit Ammoniak oder Sodalösung, so wird es wieder gelb.

Mit Wasser übergossen erleidet das Salz allmählich Zersetzung unter Abscheidung von Chlorsilber und Antimonsäure. Diese Zer-

setzung tritt beim Kochen oder beim Übergiefsen mit Säuren sofort ein.

Analyse.

Zur Bestimmung des Antimons, Chlors und Silbers wurde das Salz mit Weinsäurelösung gekocht, wobei sich sämtliches Silber als Chlorsilber abschied. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelammon digeriert. Aus der Lösung fällt man das Antimon durch verdünnte Schwefelsäure und im Filtrat davon das Chlor.

I. 0.3072 g Substanz lieferten 0.0916 AgCl = 22.45 % Ag und 7.37 % Cl.

0.3072 g Substanz ergaben 0.1617 Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1185 g = 0.0808 g Sb_2S_3 = 25.63 % Sb.

0.3072 g Substanz ergaben 0.4672 g AgCl = 37.60 % Cl.

0.5423 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak, die 10.0 ccm einer Salzsäure sättigte, die 7.9640 g HCl im Liter enthielt, = 6.85 % NH_3.

II. 0.2430 g Substanz lieferten 0.0754 AgCl = 23.36 % Ag und 7.67 % Cl.

0.2430 g Substanz ergaben im Filtrat 0.3613 g AgCl = 36.76 % Cl.

0.2655 g Substanz ergaben 0.1366 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1179 g = 0.0807 g Sb_2S_3 = 25.15 % Sb.

Berechnet für:		Gefunden:	
$SbCl_6Ag.2NH_3$:		I.	II.
Sb	25.32 %	25.63 %	25.15 %
Cl	44.80 „	44.97 „	44.43 „
Ag	22.73 „	22.45 „	23.36 „
NH_3	7.15 „	6.85 „	

2. Kupfermetachlorantimoniat-Ammoniak, $(SbCl_6)_2Cu.5NH_3$.

Nach dem Zusammenbringen der Lösungen scheidet sich dieses Salz im Verlauf von einigen Minuten in Form von kleinen, himmelblauen, glänzenden Prismen ab, die unter dem Mikroskope schief abgeschnitten erscheinen. In der Mutterlauge geht dieses Salz in das chlorfreie, tief dunkelblaue, sehr gut kristallisierte, Kupfermetantimoniat-Ammoniak[1] über, ein Vorgang, der sich unter

[1] Dieses Salz zeigt die Zusammensetzung $(SbO_3)_2Cu.3NH_3.9H_2O$. Es bildet beständige, tief dunkelblaue, kurze, gerade abgeschnittene Säulchen, mitunter

dem Mikroskope sehr gut beobachten läfst. Das himmelblaue Salz wird im Laufe einiger Tage grün bis braungrün, färbt sich jedoch beim Übergiefsen mit Wasser oder Ammoniak wieder blau.

Analyse.

Antimon wurde vom Kupfer mit Schwefelnatrium getrennt. Das Chlor läfst sich in der mit Weinsäure versetzten Lösung mit Silbernitrat fällen.

I. 0.2170 g Substanz ergaben 0.4510 g AgCl = 51.39 % Cl.
0.4302 g Substanz lieferten 0.2626 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1955 g = 0.1322 g Sb_2S_3 = 29.48 % Sb.
0.4302 g Substanz lieferten 0.0413 g CuO = 7.67 % Cu.
0.3816 g Substanz gaben mit Kalilauge so viel Ammoniak, dafs 10.65 ccm einer Salzsäure, die 7.9640 g im Liter enthielt, gesättigt wurden = 10.36 % NH_3.

II. 0.2491 g Substanz gaben 0.5199 g AgCl = 51.61 % Cl.
0.4020 g Substanz lieferten 0.2554 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.2086 g = 0.1365 g Sb_2S_3 = 29.69 % Sb.
0.4502 g Substanz lieferten 0.0459 g CuO = 8.15 % Cu.

Berechnet für $(SbCl_6)_2Cu.5NH_3$:		Gefunden: I.	II.
Cl	52.22 %	51.39 %	51.61 %
Sb	29.51 „	29.48 „	29.69 „
Cu	7.81 „	7.67 „	8.15 „
NH_3	10.46 „	10.36 „	

3. Kadmiummetachlorantimoniat-Ammoniak, $(SbCl_6)_2Cd.7NH_3$.

Dieses Salz scheidet sich beim Zusammenbringen der Lösungen sogleich als ganz schwach gelblichweifser, kristallinischer Nieder-

sechsseitige Tafeln. Es stimmt mit dem von Delacroix, *Bull. soc. chim.* **25** (1901), 289, durch Behandeln des Salzes $2Sb_2O_5.CuO$ mit Ammoniak entstehenden Salze überein.

0.3945 g Substanz ergaben 0.4528 g Antimonsulfid + S, davon 0.3189 g = 0.1547 g Sb_2S_3 = 39.77 % Sb.
0.3945 g Substanz gaben 0.0526 g CuOS = 10.65 % Cu.
0.4760 g Substanz gaben soviel NH_3, dafs 10.95 ccm einer HCl, die 7.964 g im Liter enthielt, gesättigt wurden = 8.54 % NH_3.

	Sb	Cu	NH_3
Gefunden:	39.77	10.65	8.54 %
Berechnet:	39.20	10.37	8.35

schlag ab. Unter dem Mikroskope sind die einzelnen Kriställchen zu dendritischen Formen angeordnet.

Analyse.

0.2170 g Substanz lieferten 0.4113 g AgCl = 46.87 % Cl.
0.3884 g Substanz ergaben 0.2412 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.2042 g = 0.1241 g Sb_2S_3 = 26.95 % Sb.
0.3884 g Substanz ergaben 0.0565 g CdO = 12.73 % Cd.
0.3104 g Substanz lieferten so viel Ammoniak, dafs 10.5 ccm einer Salzsäure, die 7.9640 g HCl im Liter enthielt, gesättigt wurden = 13.15 % NH_3.

Ber. f. $(SbCl_6)_2Cd.7NH_3$:		Gefunden:
Cl	47.40 %	46.87 %
Sb	26.78 „	26.95 „
Cd	12.52 „	12.73 „
NH_3	13.30 „	13.15 „

4. Zinkmetachlorantimoniat-Ammoniak, $(SbCl_6)_2Zn.4NH_3$.

Weifses, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop flache, schief abgeschnittene Prismen.

Analyse.

0.1866 g Substanz ergaben 0.3947 g AgCl = 52.30 % Cl.
0.4257 g Substanz lieferten 0.2604 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1618 g = 0.1115 g Sb_2S_3 = 30.11 % Sb.
0.3180 g Substanz lieferten 0.0313 ZnO = 7.91 % Zn.
0.4659 g Substanz ergaben so viel Ammoniak, dafs 10.2 ccm einer 7.9640 g HCl im Liter enthaltenden Säure gesättigt wurden = 8.13 % NH_3.

Ber. f. $(SbCl_6)_2Zn.4NH_3$:		Gefunden:
Cl	53.22 %	52.30 %
Sb	30.07 „	30.11 „
Zn	8.18 „	7.91 „
NH_3	8.53 „	8.13 „

5. Nickelmetachlorantimoniat-Ammoniak, $(SbCl_6)_2Ni.6NH_3$.

Hellgrünes, glänzendes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop flache, gerade abgeschnittene Prismen. Im Gegensatz zum

Silber- und Kupfersalz bewahrt es seine Farbe auch bei längerer Aufbewahrung. Es löst sich in Wasser, die Lösung reagiert sauer.

Analyse.

0.2219 g Substanz ergaben 0.4613 g AgCl = 51.40 % Cl.
0.4473 g Substanz lieferten 0.2136 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1496 g = 0.1270 g Sb_2S_3 = 28.95 % Sb.
0.4473 g Substanz ergaben 0.0416 g NiO = 7.31 % Ni.
0.5314 g Substanz lieferten so viel Ammoniak, dafs 16.8 ccm einer 7.9640 g im Liter enthaltenden Salzsäure gesättigt wurden = 11.74 % NH_3.

Ber. f. $(SbCl_6)_2Ni.6NH_3$:		Gefunden:
Cl	51.45 %	51.40 %
Sb	29.07 „	28.95 „
Ni	7.10 „	7.31 „
NH_3	12.38 „	11.74 „

Fügt man zu einer Lösung von Metachlorantimonsäure Kobaltchlorür und Ammoniak, so fällt ein rosenroter, kristallinischer Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskope aus sechsseitigen, rosagefärbten Täfelchen besteht. Diese zersetzen sich aber unter Abscheidung von Antimonsäure so rasch, dafs sie nicht analysiert werden konnten. Den qualitativen Reaktionen zufolge stellten sie ein Kobaltchlorantimoniat mit Ammoniak dar.

6. Silbermetachlorantimoniat-Pyridin, $SbCl_6Ag.2C_5H_5N$.

Um ein reines Salz zu erhalten, ist es nötig, frisch dargestellte, möglichst trockene Metachlorantimonsäure zu verwenden.

Es bildet ein goldgelbes, mikrokristallinisches Pulver, das in wässeriger Pyridin- und besonders in Ammoniaklösung leicht farblos löslich ist. Beide Lösungen bleiben auch beim Kochen klar. In Wasser und absolutem Alkohol ist es unlöslich. Es bewahrt im Dunkeln seine Farbe sehr lang. Kochen mit Wasser oder Säuren zersetzt völlig.

Analyse.

0.4065 g Substanz ergaben 0.0951 g AgCl = 17.61 % Ag.
0.4065 g Substanz ergaben 0.1720 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1348 g = 0.0908 g Sb_2S_3 = 20.36 % Sb.
0.2175 g Substanz lieferten 0.3100 g AgCl = 35.24 % Cl.
0.2187 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 9 ccm N bei 17° 720 mm = 4.59 % N.

Ber. f. $SbCl_6Ag.2C_5H_5N$:		Gefunden:
Ag	18.02 %	17.61 %
Sb	20.07 „	20.36 „
Cl	35.51 „	35.24 „
N	4.69 „	4.59 „

7. Kupfermetachlorantimoniat-Pyridin, $(SbCl_6)_2Cu.5C_5H_5N$.

Ultramarinblaues, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskope dicke, kurz zugespitzte Prismen. In Ammoniak und wässerigem Pyridin löslich, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol unter rascher Zersetzung. Es ist viel beständiger, als das entsprechende Ammoniakadditionsprodukt.

Analyse.

0.1694 g Substanz lieferten 0.2578 g AgCl = 37.63 % Cl.
0.5594 g Substanz lieferten 0.3153 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.2007 g = 0.1067 g Sb_2S_3 = 21.40 % Sb.
0.5594 g Substanz ergaben 0.0418 g CuO = 5.97 % Cu.
0.2194 g Substanz lieferten 12.4 ccm N bei 18° 735 mm = 6.41 % N.

Ber. f. $(SbCl_6)_2Cu.5C_5H_5N$:		Gefunden:
Cl	37.82 %	37.63 %
Sb	21.37 „	21.40 „
Cu	5.65 „	5.97 „
N	6.24 „	6.41 „

IV. Basische Salze der Metachlorantimonsäure mit Ammoniak, Pyridin und Chinolin.

1. Ammoniaksalz, $SbCl_6H.2NH_3$.

Man fügt zur wässerigen, frisch bereiteten Lösung der Säure einen starken Überschufs an Ammoniak. Die Abscheidung des Salzes erfolgt je nach der Konzentration der Säure mehr oder weniger rasch. Wenn es im Laufe einer Minute nicht auskristallisiert, war die Lösung der Säure zu verdünnt.

Statt von der kristallisierten Säure auszugehen, kann man auch die durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Antimonoxyd in Salzsäure erhaltene gelöste Säure benutzen. Man trennt das Salz

sogleich von der Mutterlauge, damit es nicht durch Antimonsäure verunreinigt wird.

Das Salz bildet ein weifses, körnig kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskope teilweise verzerrte vierseitige Doppelpyramiden. Die Lösung in Wasser zeigt Opaleszenz und reagiert schwach sauer. Auch in Alkohol ist das Salz löslich.

Analyse.

0.2222 g Substanz lieferten 0.5111 g AgCl = 56.88 % Cl.

0.3648 g Substanz lieferten 0.2515 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1886 = 0.1243 g Sb_2S_3 = 32.45 % Sb.

0.3155 g Substanz lieferten soviel Ammoniak, dafs dieses 7.66 ccm einer 7.9640 g HCl im Liter enthaltenden Säure sättigte = 9.00 % NH_3.

Ber. f. $SbCl_6H.2NH_3$:		Gefunden:
Cl	57.76 %	56.88 %
Sb	32.64 „	32.45 „
NH_3	9.32 „	9.00 „

2. Pyridinsalz, $SbCl_6H.2C_5H_5N$.

Um zu vermeiden, dafs neutrales Pyridinsalz mit ausfällt, arbeitet man hier in alkoholischer Lösung, im übrigen ganz wie beim Ammonsalz. 3.0 g Säure wurden in 50 ccm 96 %igen Alkohol gelöst und sofort unter Umschwenken einer Lösung von 10.0 g Pyridin in 90 ccm 96 %igen Alkohol zugegeben.

Weifse, mikroskopische Nadeln, in Alkohol und Wasser löslich. Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung gelbes Silbermetachlorantimoniat-Pyridin, erst beim Kochen scheidet sich Chlorsilber ab.

Analyse.

0.2361 g Substanz lieferten 0.4107 g AgCl = 43.01 % Cl.

0.3477 g Substanz lieferten 0.2018 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1454 g = 0.0851 g Sb_2S_3 = 24.26 % Sb.

0.2030 g Substanz gaben 10.4 ccm N bei 20°, 738 mm = 5.80 % N.

Ber. f. $SbCl_6H.2C_5H_5N$:		Gefunden:
Cl	43.23 %	43.01 %
Sb	24.38 „	24.26 „
N	5.71 „	5.80 „

3. Chinolinsalz, $SbCl_6H.2C_9H_7N$.

Dieses Salz wird genau wie das Pyridinsalz dargestellt, jedoch aus etwas konzentrierterer Lösung. Es bildet sehr schöne, goldgelbe, seidenglänzende, viereckige Täfelchen. Es ist wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol; selbst bei andauerndem Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich kaum etwas Antimonsäure ab.

Analyse.

0.1078 g Substanz lieferten 0.1557 g AgCl = 35.71 % Cl.
0.3026 g Substanz ergaben 0.1330 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.0984 g = 0.0629 g Sb_2S_3 = 20.07 % Sb.
0.1980 g gaben 8.0 ccm N bei 15° 735 mm = 4.55 % N.

Ber. f. $SbCl_6H.2C_9H_7N$:		Gefunden:
Cl	35.93 %	35.71 %
Sb	20.30 „	20.07 „
N	4.74 „	4.55 „

V. Pyridin und Chinolinsalze verschiedener Chlorantimonsäuren.

Bringt man die Komponenten in wässerig-salzsaurer Lösung in solchem Verhältnis zusammen, dafs Metachlorantimonsäure im Überschufs ist, so erhält man stets Metachlorantimoniate. Wendet man dagegen in alkoholisch-salzsaurer Lösung einen Überschufs der Base an (10 Mol. Base auf 1 Mol. Antimonpentachlorid), so erhält man beim Pyridin das von Rosenheim und Stellmann beschriebene Salz der Formel $Sb_2Cl_{13}H_3.3C_5H_5N$, beim Chinolin dagegen das Salz der Pyrochlorantimonsäure. Um eine Vermischung mit sauerstoffhaltigen Salzen zu vermeiden, ist es nötig stark salzsauer zu arbeiten.

1. Pyridinmetachlorantimoniat, $SbCl_6H.C_5H_5N$.

Das beim Zusammenbringen der Komponenten in stark salzsaurer Lösung sich sogleich ausscheidende mikrokristallinische Salz bringt man in der Fällungsflüssigkeit durch Zusatz von viel konzentrierter Salzsäure und längeres Kochen in Lösung. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Salz in mehrere Zentimeter langen, dünnen, farblosen, schief abgeschnittenen Nadeln ab.

Dasselbe ist durchaus beständig und nicht wie sämtliche Metallsalze der Chlorantimonsäuren hygroskopisch.. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol. Die verdünnte

Lösung reagiert sauer und scheidet erst bei längerem Kochen Antimonsäure ab.

Analyse.

I. 0.1194 g Substanz lieferten 0.2477 g AgCl = 51.30 % Cl.
0.4049 g Substanz lieferten 0.4547 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.3604 g = 0.1315 g Sb_2S_3 = 29.26 % Sb.

II. 0.2080 g Substanz ergaben 0.4345 g AgCl = 51.65 % Cl.
0.3263 g Substanz lieferten 0.2057 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1309 = 0.0844 g Sb_2S_3 = 29.03 % Sb.
0.2688 g Substanz gaben 7.9 ccm N bei 15°, 725 mm = 3.32 % N.

Berechnet für $SbCl_6H.C_5H_5N$:		Gefunden: I.	II.
Cl	51.51 %	51.30 %	51.65 %
Sb	29.10 „	29.26 „	29.03 „
N	3.40 „	—	3.32 „

2. Pyridinsalz $Sb_2Cl_{13}H_3.3C_5H_5N$.

Dieses Salz wurde von Rosenheim und Stellmann wie oben erwähnt aus alkoholischer Lösung in rotbraunen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Wir fanden, daſs das Salz in reinem Zustande farblos ist und daſs man es aus wässeriger Lösung — das Pyridin in sehr starkem Überschuſs — als körnig kristallinisches Pulver erhält, das unter dem Mikroskop sich als aus würfelähnlichen Kriställchen, mit teilweise abgestumpften Ecken erwies. Aus alkoholischer Lösung erhält man es in Nadeln. Die von Rosenheim beobachtete rote Farbe rührt nach unseren Beobachtungen von in der Lösung vorhandenem Antimontrichlorid her. Gegen Wasser und beim Kochen seiner Lösung in Wasser verhält sich das Salz wie das vorhergehende.

Analyse.

I. 0.1224 g Substanz gaben 0.2433 g AgCl = 49.15 % Cl.
0.3083 g Substanz gaben 0.1722 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1247 g = 0.0790 g Sb_2S_3 = 25.27 % Sb.

II. 0.2090 g Substanz gaben 0.4124 g AgCl = 48.79 % Cl.
0.3113 g Substanz gaben 0.2446 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1400 g = 0.0627 g Sb_2S_3 = 25.13 % Sb.
0.2888 g Substanz lieferten 11.6 ccm N bei 730 mm 15° = 4.57 % N.

Berechnet für $Sb_2Cl_{18}H_3.3C_5H_5N$:		Gefunden: I.	II.
Cl	48.95 %	49.15 %	48.79 %
Sb	25.53 „	25.27 „	25.13 „
N	4.47 „	—	4.57 „

3. Chinolinmetachlorantimoniat, $SbCl_6H.C_9H_7N$.

Die Darstellung ist genau dieselbe, wie die des entsprechenden Pyridinsalzes. Aus wässeriger Lösung erhält man es in schief abgeschnittenen Nädelchen von der Farbe des präzipitierten Schwefels, aus Alkohol in ebenso gefärbten glänzenden Blättchen. Es verhält sich ganz wie die vorigen Salze.

Analyse.

I. 0.1396 g Substanz gaben 0.2580 g AgCl = 45.70 % Cl.
0.3163 g Substanz gaben 0.1761 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1396 = 0.0917 g Sb_2S_3 = 26.11 % Sb.
0.2492 g Substanz = 6.5 ccm N bei 737 mm 17° = 2.98 % N.

II. 0.1923 g Substanz gaben 0.3562 g AgCl = 45.81 % Cl.

Berechnet für $SbCl_6H.C_9H_7N$:		Gefunden: I.	II.
Cl	45.94 %	45.70 %	45.81 %
Sb	25.96 „	26.11 „	
N	3.03 „	2.98 „	

4. Chinolinpyrochlorantimoniat, $SbCl_7H_2.2C_9H_7N.H_2O$.

Zur Darstellung wird eine Lösung von Metachlorantimonsäure in 90 % Alkohol mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und in eine alkoholische, salzsaure Lösung von Chinolin (etwa 15 Mol. Chinolin auf 1 Mol. Säure) gegossen. In die Flüssigkeit leitet man Salzsäure bis zur Sättigung ein. Dabei erwärmt sie sich und scheidet beim Erkalten das Salz in sehr schönen, perlmutterglänzenden Blättchen von der Farbe des Chinolinmetachlorantimoniats ab.

Im Gegensatz zu sämtlichen anderen Pyridin- und Chinolinsalzen enthält es 1 Mol. Kristallwasser. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in heifsem, sowie in Alkohol, schwer dagegen in angesäuertem Alkohol. Behandelt man das Salz mit verdünnter Salpetersäure, so geht lediglich Chinolinchlorhydrat in Lösung, das Salz wird also zersetzt.

Analyse.

I. 0.2675 g Substanz gaben 0.4147 g AgCl = 38.33 % Cl.
0.3312 g Substanz gaben 0.1746 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1253 g = 0.0622 g Sb_2S_3 = 18.69 % Sb.

II. 0.1768 g Substanz gaben 0.2753 g AgCl = 38.50 % Cl.
0.3042 g Substanz gaben 0.1731 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1285 = 0.0585 Sb_2S_3 = 18.50 % Sb.
0.2150 g Substanz gaben 8.4 ccm N bei 15° 730 mm = 4.45 % N.

III. 0.2097 g Substanz gaben 0.3249 g AgCl = 38.31 % Cl.

Berechnet für $SbCl_7H_2.2C_9H_7N.H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
Cl	38.38 %	38.33 %	38.50 %.	38.31 %
Sb	18.59 „	18.69 „	18.50 „	—
N	4.34 „	—	4.45 „	—

Tübingen, Chemisches Laboratorium, Januar 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1905.

Über das kristallwasserhaltige normale Natriumsulfophosphat, $\{Na_3PS_4 + 8H_2O\}$.

Von

Emanuel Glatzel.

1. Einleitung.

Im Jahre 1893[1] stellte ich eine Anzahl kristallwasserfreier normaler Sulfophosphate durch Erhitzen von Metallchloriden resp. Metallsulfiden mit Phosphorpentasulfid her, wobei ich von folgenden zwei Gleichungen ausging:

$$\text{I.}\quad 3R^{I}Cl + P_2S_5 = R^{I}_3PS_4 + PSCl_3,$$
$$\text{II.}\quad 3R^{I}_2S + P_2S_5 = 2R^{I}_3PS_4.$$

Bei dieser Gelegenheit versuchte ich es auch, das normale Natriumsulfophosphat nach der ersten Gleichung zu erhalten, hatte aber hierbei keinen Erfolg. In neuerer Zeit bemühte ich mich, das Salz nach der zweiten Gleichung darzustellen. Diese Versuche führten zur Gewinnung des kristallwasserhaltigen normalen Natriumsulfophosphats von der Formel $(Na_3PS_4 + 8H_2O)$. Zu dessen Darstellung liefs ich zunächst Phosphorpentasulfid sowohl auf kristallwasserhaltiges als auf kristallwasserfreies Natriummonosulfid einwirken. Da sich hierbei bald herausstellte, dafs das Salz leichter unter Benutzung der kristallwasserhaltigen als der kristallwasserfreien Verbindung gewinnbar ist wurde bei den weiteren Versuchen nur die erstere verwendet und nur für die Benützung dieser Verbindung ein Verfahren ausgearbeitet, durch das es gelingt, schnell und sicher das erwähnte Salz zu erhalten. Dieses Verfahren soll im folgenden beschrieben werden.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **4**, 186—226.

2. Darstellung des kristallwasserhaltigen normalen Natriumsulfophosphats aus kristallwasserhaltigem Natriummonosulfid, Phosphorpentasulfid und Wasser.

Vorversuche führten zu folgenden Resultaten:

Wurde Phosphorpentasulfid mit einer wässerigen Lösung von Natriummonosulfid zusammengebracht, so trat, besonders wenn dieselbe verdünnt war und erwärmt wurde, eine heftige Schwefelwasserstoffentwickelung ein. Dasselbe war der Fall, wenn statt der wässerigen Lösung festes kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid mit Phosphorpentasulfid zusammengeschmolzen wurde, sofern nur die aus der Bildungsgleichung

$$\begin{array}{cccc} 720.912 & 222.30 & 745.036 & 198.176 \\ 3\{Na_2S + 9H_2O\} & + P_2S_5 = & 2\{Na_3PS_4 + 8H_2O\} & + 11H_2O \\ 259.44\ g & + 80\ g = & 268.12\ g & + 71.32\ g \end{array}$$ [1]

berechneten Mengen zur Verwendung kamen, also auf 720.912 Gewichtsteile kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid 222.30 Gewichtsteile Phosphorpentasulfid einwirkten. Die Schwefelwasserstoffentwickelung trat ferner in starkem Maſse auf, wenn diese Schmelze mit Wasser versetzt und erwärmt wurde. Sie machte sich nur anfangs bemerklich und war nur schwach, wenn festes kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid mit weniger Phosphorpentasulfid, als obiger Gleichung entspricht, zusammengeschmolzen wurde. Sie trat um so schwächer auf, je gröſser die Menge des Natriummonosulfids und je kleiner diejenige des Phosphorpentasulfids war. Eine solche Schmelze lieſs sich selbst mit gröſseren Mengen Wasser lösen und die Lösung selbst bis zum Kochen erhitzen und eindampfen, ohne daſs sich Schwefelwasserstoff in gröſserem Maſsstabe entwickelte.

Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens und unter der Annahme, die sich später als richtig erwies, daſs die Schwefelwasserstoffentwickelung durch eine Zersetzung des entstehenden Natriumsulfophosphats hervorgerufen wurde, gelang es, letzteres Salz stets

---

[1] In obiger Gleichung bedeuten die über den einzelnen Körpern stehenden Zahlen die Molekulargewichte der einzelnen Stoffe, wobei das Atomgewicht des Natriums zu 23.05, des Schwefels zu 32.06, des Wasserstoffs zu 1.008, des Sauerstoffes zu 16 und des Phosphors zu 31.0 angenommen wurde, die unter den Symbolen stehenden Gewichte; aber das Gewicht des Natriummonosulfids, das theoretisch mit 80 g Phosphorpentasulfid in Reaktion tritt, resp. das Gewicht des hierbei nach der Theorie entstehenden Natriumsulfophosphats und Wassers. In den folgenden Gleichungen ist die Bedeutung eine analoge.

sicher dadurch zu gewinnen, dafs 10 Gewichtsteile festes kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid, d. i. rund dreimal so viel als obiger Gleichung entspricht, mit 1 Gewichtsteil Phosphorpentasulfid gemengt, das Gemenge eingeschmolzen, die Schmelze mit 10 Gewichtsteilen Wasser durch Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat zur Kristallisation hingestellt wurde.

Versuche zeigten, dafs zur Bereitung von ungefähr 100 g Salz 800 g kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid und, dem eben erwähnten Verhältnis entsprechend, 80 g Phosphorpentasulfid erforderlich waren.

Will man diese Menge Salz erhalten, so stellt man sich mit Vorteil das Natriummonosulfid und Phosphorpentasulfid folgendermafsen her:

a) Bereitung des kristallwasserhaltigen Natriummonosulfids, $\{Na_2S + 9H_2O\}$.

Man löst 200 g festes, käufliches Ätznatron, Natrium hydric. depur., das 93 bis 95%, im Mittel also 94% NaOH enthält, in 1 l Wasser auf und leitet durch die Lösung bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoff. Hierdurch bildet sich im Sinne folgender Gleichung Natriumsulfhydrat:

40.058		34.076		56.118		18.016
$NaOH$	+	H_2S	=	$NaSH$	+	H_2O
188 g NaOH, gleich 200 g mit 94% NaOH	+	159.93 g	=	263.37 g	+	84.56 g

Sobald die Sättigung eingetreten ist und Schwefelwasserstoff aus der Lösung unabsorbiert entweicht, wird die Natriumsulfhydratlösung in eine Porzellanschale von 21.5 cm Durchmesser und 1.32 l Inhalt gebracht und in dieser nur kurze Zeit erwärmt, um den Überschufs des Schwefelwasserstoffs möglichst zu vertreiben. Dann setzt man zu ihr 200 g festes Ätznatron, das sich in der Flüssigkeit sehr schnell löst, dampft die Lösung soweit ein, dafs sich auf ihr eben ein Kristallhäutchen zu bilden beginnt und stellt sie nun zirka 24 Stunden lang zur Kristallisation beiseite.

Je nachdem sie etwas stärker oder schwächer eingedampft wird, erstarrt der Inhalt der Schale zu einem Kristallkuchen, oder es bilden sich in reichlicher Menge Kristalle von Natriummonosulfid, $\{Na_2S + 9H_2O\}$, im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{ccccccc} 56.118 & & 40.058 & & 144.128 & & 240.304 \\ NaSH & + & NaOH & + & 8H_2O & = & \{Na_2S + 9H_2O\} \\ 263.37\text{ g} & & \left\{\begin{array}{c} 188\text{ g NaOH} \\ \text{gleich } 200\text{ g} \\ \text{mit } 94\% \text{ NaOH} \end{array}\right\} & & 676.42\text{ g} & & 1127.79\text{ g} \end{array}$$

Man entfernt nun den Kristallkuchen aus der Schale, wenn nötig durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade, zerschlägt ihn und trocknet den Kristallbrei auf Fliefspapier, oder man giefst die Mutterlauge von den Kristallen ab, entfernt die Kristalle aus der Schale und trocknet sie gleichfalls auf Fliefspapier. Man erhält ungefähr 1000 g von der gewünschten Verbindung.

b) Gewinnung des Phosphorpentasulfids.

Zur Bereitung des Phosphorpentasulfids, das zur Herstellung von 100 g kristallwasserhaltigem normalem Natriumsulfophosphat nötig ist, mengt man, von der Gleichung

$$\begin{array}{ccccc} 62 & & 160.30 & & 222.30 \\ 2P & + & 5S & = & P_2S_5 \\ 27.89\text{ g} & & 72.11\text{ g} & = & 100.00\text{ g} \end{array}$$

ausgehend, 27.89 g roten Phosphor mit 72.11 g Schwefelblumen oder gepulvertem Stangenschwefel, bringt das Gemisch in einen hessischen Tiegel von 10 bis 12 cm Höhe und erhitzt den Tiegel mit einem Dreibrenner. Die Vereinigung des Phosphors mit dem Schwefel findet sehr bald unter starkem Aufflammen der Masse statt, die dabei schnell zum Schmelzen kommt. Wenn der Tiegelinhalt ruhig fliefst, dreht man den Brenner aus, deckt den Tiegel mit mehreren Lagen Papier gut zu, wodurch die Flamme zum Erlöschen gebracht wird, und läfst ihn erkalten. Darauf zerschlägt man ihn und sammelt das Phosphorpentasulfid. Man erhält ungefähr 85 g bis 86 g davon.

Um nun aus dem kristallwasserhaltigen Natriummonosulfid und dem Phosphorpentasulfid das Natriumsulfophosphat zu erhalten, verfährt man wie folgt:

c) Herstellung des kristallwasserhaltigen normalen Natriumsulfophosphats.

Man zerkleinert das kristallwasserhaltige Natriummonosulfid und das Phosphorpentasulfid möglichst gut, wiegt sich von dem Natriummonosulfid 800 g, von dem Phosphorpentasulfid 80 g ab, mengt beide Stoffe gut durcheinander, bringt das Gemisch in eine Porzellanschale von 26,5 cm Durchmesser und zirka 2.5 l Inhalt und erwärmt diese auf dem Drahtnetz mit Hilfe eines Einbrenners. Hierdurch kommt der Inhalt der Schale sehr schnell zum Schmelzen, wobei sich anfangs Schwefelwasserstoff entwickelt, und es bildet sich das kristallwasserhaltige normale Natriumsulfophosphat nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{cccc} 720.912 & 222.30 & 745.036 & 198.176 \\ 3\{Na_2S + 9H_2O\} + & P_2S_5 = & 2\{Na_3PS_4 + 8H_2O\} + & 11H_2O. \\ 259.44\text{ g} & 80\text{ g} & 268.12\text{ g} & 71.32\text{ g} \end{array}$$

Während des Schmelzens rührt man die Masse mit einem Glasstabe gut durcheinander. Sobald man bemerkt, dafs die Flüssigkeit, die dunkelbraungrün gefärbt ist, kein Phosphorpentasulfid mehr enthält, was nach 10 bis 20 Minuten der Fall ist, giefst man 800 g Wasser hinzu. Darauf erwärmt man die Lösung noch kurze Zeit und bringt sie dann, um sie möglichst heifs zu erhalten, auf ein Filter, das sie auf einmal fafst. Wird sie nicht warm genug filtriert, so kristallisiert das Salz schon auf dem Filter aus. Man läfst nun das Filtrat, das goldgelb gefärbt ist, zirka 24 Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit hat sich das Natriumsulfophosphat in reichlicher Menge in Kristallen ausgeschieden. Darauf giefst man die über dem Salze stehende Flüssigkeit ab und bringt die Kristalle auf Fliefspapier, das die ihnen noch anhaftende Mutterlauge begierig aufsaugt. Während des Trocknens wirkt das den Kristallen noch anhaftende Wasser der Mutterlauge auf das Salz ein und zersetzt eine geringe Menge desselben, was sich durch den beim Trocknen auftretenden Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar macht. Sofern es darauf ankommt, ein möglichst unzersetztes Salz zu erhalten, befreit man die Kristalle von dem ihnen noch anhaftenden Wasser zunächst dadurch möglichst schnell und gut, dafs man sie wiederholt zwischen Fliefspapier, das öfter erneuert wird, prefst, ehe man sie zum endgültigen Trocknen auf Filtrierpapier ausbreitet. Nach 24 Stunden ist das Salz völlig trocken. Sein Gewicht beträgt 90 bis 110 g, im Mittel

also 100 g. Da, wie aus obiger Gleichung ersichtlich ist, 80 g Phosphorpentasulfid theoretisch 268.12 g Natriumsulfophosphat liefern müfsten, so beträgt die Ausbeute im Mittel nur 37.30 %. Ein grofser Teil des Salzes bleibt in der Lösung und ist aus dieser nicht mehr recht gewinnbar.

3. Umkristallisieren des Salzes.

Die ersten Versuche, das Salz aus Wasser umzukristallisieren, scheiterten, indem hierbei eine Zersetzung unter Schwefelwasserstoffentwickelung eintrat. Die Verwendung einer konzentrierten Lösung von kristallwasserhaltigem Natriummonosulfid an Stelle des Wassers führte zu einem guten Resultat. Dieses war besonders günstig, wenn auf einen Gewichtsteil des umzukristallisierenden Salzes 2 Gewichtsteile kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid und 4 Gewichtsteile Wasser verwendet wurden.

Zum Umkristallisieren von 100 g Salz braucht man hiernach 200 g kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid und 400 g Wasser.

Um ungefähr 200 g Natriummonosulfid zu erhalten, löst man 50 g Ätznatron in 250 g Wasser auf, wandelt die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natriumsulfhydrat um, erwärmt sie darauf nur kurze Zeit zur möglichsten Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, führt das Natriumsulfhydrat durch Zusatz von 50 g Ätznatron in Natriummonosulfid über und verfährt im übrigen wie bereits oben S. 67 und 68 angegeben wurde. Man erhält ca. 250 g trockenes kristallisiertes Natriummonosulfid.

Zum Zweck des Umkristallisierens des Natriumsulfophosphats wiegt man sich nun von den erhaltenen Kristallen 200 g ab, bringt sie durch Zusatz von 400 g Wasser und durch Erwärmen in Lösung, fügt das Salz hinzu, erwärmt so lange weiter, bis auch dieses sich völlig gelöst hat, filtriert dann ab und stellt das Filtrat zur Kristallisation ca. 24 Stunden beiseite. Nach dieser Zeit erhält man ungefähr 60—70 g, also 60—70 % umkristallisiertes Natriumsulfophosphat.

4. Eigenschaften.

Das kristallwasserhaltige normale Natriumsulfophosphat bildet wasserhelle, farblose resp. weifse, geruchlose Kristalle. Je nach der Zeit, in der sie sich bilden, sind sie dünn oder dick nadelförmig, blätterig oder körnig. Sie gehören dem monoklinen System an. Die dick nadelförmig oder körnig ausgebildeten zeigen in der Regel die

Kombination $\infty P \cdot -P \cdot P$, wozu mitunter noch das Orthopinakoid $\infty \bar{P} \infty$ tritt, das die vordere und hintere Kante des Protoprismas schmal abstumpft. Die negative Hemipyramide $-P$ ist stark, die positive P nur schwach entwickelt. Die nadelförmigen Kristalle, die oft mehrere Zentimeter lang sind, bilden sich durch Verlängerung der Hauptachse.

Das Salz wird durch Wasser zersetzt. Die Zersetzung erfolgt unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Sie tritt selbst dann schon auf, allerdings nur in sehr geringem Maſse, wenn die noch feuchten Kristalle, von denen die Mutterlauge eben abgegossen wurde, auf Flieſspapier trocknen und das den Kristallen anhaftende Wasser der Mutterlauge verdunstet. Aus diesem Grunde ist es schwer, ein völlig unzersetztes Salz zu erhalten. Sobald das Salz erst trocken ist, tritt eine weitere Zersetzung nur äuſserst langsam und nur in dem Maſse ein, in dem die Feuchtigkeit und die Kohlensäure der Luft darauf einwirken. In verstöpselten Flaschen läſst sich das Salz monatelang aufbewahren, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden. Wird das trockene, feste Salz erhitzt, so wirkt zum Teil schon das Kristallwasser zersetzend darauf ein, wobei neben Wasser Schwefelwasserstoff entweicht und das wasserfreie, zum Teil zersetzte Salz als gelbe Masse zurückbleibt. Löst man das Salz im Wasser von Zimmertemperatur auf, so erfolgt nach und nach eine vollständige Zersetzung, wobei sich sehr bald der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar macht. Erwärmt man das im Wasser gelöste Salz, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen. Wie warmes Wasser wirken Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure darauf ein. Konzentrierte Schwefelsäure ruft neben Schwefelwasserstoffentwickelung auch Schwefelabscheidung hervor, konzentrierte Salpetersäure fast nur Schwefelabscheidung. Das Salz ist in einer konzentrierten Natriummonosulfidlösung ohne Zersetzung löslich. Bringt man zu dem Salz Metallsalzlösungen, so bilden sich verschieden gefärbte Niederschläge oder verschieden gefärbte Lösungen.

Die Eigenschaft des Natriumsulfophosphats, durch Wasser zersetzt zu werden, im Natriummonosulfid aber unzersetzt löslich zu sein, macht es verständlich, daſs sich bei den oben S. 66 erwähnten Vorversuchen Schwefelwasserstoff in gröſserer oder geringerer Menge entwickeln muſste, was gleichbedeutend mit einer Zersetzung des Salzes ist, bei denen zunächst Phosphorpentasulfid auf eine wässerige Lösung von Natriummonosulfid einwirkte, bei

denen dann zwar festes Natriummonosulfid mit Phosphorpentasulfid zusammengeschmolzen wurde, von beiden Körpern aber nur die aus der Reaktionsgleichung berechneten Mengen zur Verwendung kamen, bei denen ferner ein Versetzen dieser Schmelze mit Wasser und ein Erwärmen der so erhaltenen Lösung stattfand. Ebenso folgt daraus, daſs das Umkristallisieren des Salzes aus Wasser miſsglücken muſste.

Diese Eigenschaft deutet aber auch den Weg an, der bei der Darstellung des Salzes einzuschlagen ist. Es folgt aus ihr, daſs das Resultat nur dann ein günstiges sein kann, wenn man eine gröſsere Menge festes Natriummonosulfid mit wenig Phosphorpentasulfid zusammenschmilzt und die Schmelze mit nicht zu viel Wasser in Lösung bringt, und daſs zum Umkristallisieren des Salzes eine konzentrierte Natriummonosulfidlösung zu verwenden ist, Punkte, die bei der beschriebenen Methode zur Gewinnung des Salzes und beim Umkristallisieren desselben streng berücksichtigt wurden.

5. Gang der Analyse.

Das Salz wurde folgendermaſsen analysiert:

Zur Natriumbestimmung wurde ein Gramm des Salzes im Wasser gelöst und zu der Lösung Brom und rauchende Salpetersäure hinzugefügt, um den Phosphor und Schwefel der Verbindung in Phosphorsäure und Schwefelsäure überzuführen. Die Flüssigkeit wurde nun ungefähr 24 Stunden lang sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade völlig zur Trocknis abgedampft. Geschah das Abdampfen schon früher, so schied sich Schwefel ab, der nur durch abermaliges Versetzen der Flüssigkeit mit Brom und konzentrierter Salpetersäure oxydiert werden konnte. Die trockene Masse wurde darauf mit Wasser gelöst und zu der Lösung zunächst 0.5 g Eisenchlorid und dann 5 g Ammoniumacetat gesetzt, wodurch sich die Phosphorsäure an das Eisen band. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlage im Wasserbade erwärmt, dann das entstandene Ferriphosphat abfiltriert, das Filtrat durch Erwärmen auf ein kleines Volum gebracht, die geringe Menge Ferriphosphat, die sich noch gebildet hatte, nochmals abfiltriert und das Filtrat zur Trocknis abgedampft. Aus der trockenen Masse wurde dann durch Zusatz von Schwefelsäure, Abrauchen der überschüssig verwendeten Säure und der Ammoniumsalze, Versetzen mit einer Ammoniumkarbonatlösung, erneutes Abdampfen zur Trocknis und Glühen des

Rückstandes reines Natriumsulfat gewonnen, aus dessen Gewicht sich der Natriumgehalt der untersuchten Substanz ergab.

Zur Phosphorbestimmung wurde ein Gramm des Salzes im Wasser gelöst, die Lösung mit Brom und rauchender Salpetersäure versetzt, die Flüssigkeit nach 24 Stunden zur Trocknis abgedampft, die trockene Masse mit Wasser gelöst, zur Lösung Ammoniak und Magnesiamischung gesetzt und aus dem entstandenen Ammoniummagnesiumphosphat durch Glühen Magnesiumpyrophosphat gebildet, aus dessen Menge sich der Phosphorgehalt der Substanz berechnen liefs.

Zur Schwefelbestimmung wurde ein Gramm des Salzes möglichst schnell im Wasser gelöst und unmittelbar darauf zu der Flüssigkeit Brom und dann rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Die Notwendigkeit des schnellen Zusatzes der letzten beiden Stoffe zu der Lösung kann nicht scharf genug hervorgehoben werden. Wurde die Lösung selbst nur kürzere Zeit ohne Brom und Salpetersäurezusatz stehen gelassen, so ergab die Analyse einen zu geringen Schwefelgehalt, da das Salz durch das Wasser unter Schwefelwasserstoffentwickelung sofort teilweise zersetzt wurde und sich dieser Schwefelwasserstoff der quantitativen Bestimmung entzog. Nach 24 Stunden wurde die erhaltene Lösung zunächst zur Trocknis gebracht und die trockene Masse dann mehrmals mit Salzsäure abgedampft, um das Natriumnitrat in Natriumchlorid umzuwandeln. Darauf wurde die Salzmasse mit Wasser und Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure durch Zusatz von Baryumchlorid in Baryumsulfat übergeführt, letzteres abfiltriert und aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt des Natriumsulfophosphats berechnet.

Die Kristallwasserbestimmung war mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da, wie schon bei den Eigenschaften des Salzes erwähnt wurde, bei dessen Erhitzen eine teilweise Zersetzung eintritt, bei der ein Teil des Schwefels des Natriumsulfophosphats durch Sauerstoff ersetzt und statt eines Teiles des Kristallwassers eine diesem äquivalente Menge Schwefelwasserstoff im Sinne folgender Gleichung entwickelt wird:

$$Na_3PS_4 + 4H_2O = Na_3PO_4 + 4H_2S.$$

Um nun diesen Schwefelwasserstoff neben dem beim Erhitzen entweichenden Kristallwasser und aus beiden dann durch Rechnung

den Gesamtkristallwassergehalt des Salzes bestimmen zu können, wurde folgendermafsen verfahren: 3 g Salz wurden in ein Erlenmeyersches Kölbchen gebracht, dieses in ein Sandbad gestellt und mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der mit einem Zu- und Ableitungsrohr versehen war. Das Zuleitungsrohr stand mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat in Verbindung, das Ableitungsrohr aber tauchte in eine Bleiacetatlösung. Nun wurde langsam Wasserstoff durch das Kölbchen geleitet und dieses nach und nach erwärmt. Hierdurch entwich das Kristallwasser und der beim Erhitzen entstandene Schwefelwasserstoff, und beide gelangten mit Wasserstoff gemischt in die Bleiacetatlösung, wobei der Schwefelwasserstoff Bleisulfid bildete. Sobald der Rückstand im Kölbchen völlig trocken erschien, wurde das Sandbad entfernt, das Kölbchen im Wasserstoffstrome erkalten gelassen, zum Ersatz des Wasserstoffs durch Luft das Kölbchen geöffnet und mehrere Male hin und her bewegt, gleich darauf aber fest zugestöpselt, um eine Zersetzung des Inhaltes durch die Feuchtigkeit der Luft zu vermeiden, und schliefslich gewogen. Der Gewichtsverlust ergab die Menge des hinweggegangenen Wassers und des entstandenen Schwefelwasserstoffs. Darauf wurde das erhaltene Bleisulfid abfiltriert und durch Salpetersäure und Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Bleisulfat übergeführt und dessen Gewicht bestimmt. Aus diesem ergab sich durch Rechnung, da ein Molekül Bleisulfat einem Molekül Schwefelwasserstoff und einem Molekül Wasser entspricht, das Gewicht des beim Erhitzen des Salzes entstandenen Schwefelwasserstoffs und des diesem äquivalenten Wassers. Das Gewicht des so aus dem Bleisulfat berechneten Schwefelwasserstoffs wurde nun von dem beim Erhitzen des Salzes erhaltenen Gesamtverlust in Abzug gebracht und so die Menge des Wassers gefunden, die sich beim Erhitzen verflüchtigt hatte. Hierzu wurde das Gewicht des Wassers addiert, das der aus dem Bleisulfat berechneten Menge Schwefelwasserstoff äquivalent war. Die Summe beider repräsentierte dann den gesamten Kristallwassergehalt des untersuchten Salzes.

6. Ergebnisse der Analysen.

Zur Berechnung der Analysen wurden die Atomgewichte der Atomgewichtstabelle für 1904 benutzt, die vom internationalen Atomgewichtsauschufs herausgegeben ist und eine Beilage der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft für 1904, Jahrgang

XXXVII, bildet. Gemäfs derselben wurden gesetzt: Na = 23.05, Ba = 137.4, Mg = 24.36, H = 1.008, Pb = 206.9, O = 16.00, S = 32.06 und P = 31.00.

Das Salz wurde sehr oft dargestellt und umkristallisiert und die gewonnenen Produkte wiederholt analysiert. Von den vielen dadurch erhaltenen Ergebnissen seien in folgenden zwei Tabellen nur die Resultate von zwei vollständigen Analysen übersichtlich zusammengestellt.

I.

Natrium-, Phosphor- und Schwefelgehalt der untersuchten Substanz.

1. 1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		2. Aus 1 gefundener prozent. Gehalt der Substanz an Natrium, Phosphor und Schwefel:		3. Nach d. Formel ($Na_3PS_4 + 8H_2O$) berechn. proz. Gehalt d. Substanz an Natrium, Phosphor und Schwefel:
I.	II.	I.	II.	
0.5649 g Na_2SO_4	0.5838 g Na_2SO_4	18.32 % Na	18.93 % Na	18.56 % Na
0.3070 g $Mg_2P_2O_7$	0.3057 g $Mg_2P_2O_7$	8.55 % P	8.51 % P	8.32 % P
2.4664 g $BaSO_4$	2.4751 g $BaSO_4$	33.87 % S	33.99 % S	34.43 % S

II.

Wassergehalt der untersuchten Substanz.

1. 3 g Substanz liefert. beim Erhitzen auf 180°:		2. 3 g Substanz ergaben:		3. Die in 2 angegeb. Mengen Bleisulfat entsprechen:		4. Die in 2 angegeben. Mengen Bleisulfat entsprechen	
I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
1.3059 g H_2O + H_2S	1.2907 g H_2O + H_2S	2.5523 g $PbSO_4$	2.4250 g $PbSO_4$	0.2871 g H_2S	0.2728 g H_2S	0.1518 g H_2O	0.1442 g H_2O

5. Aus 1 u. 3 berechn. Menge d. beim Erhitzen auf 180° entstandenen Wassers:		6. Aus 4 u. 5 ber. Menge d. gesamt. in 3 g Substanz enthalt. Wassers:		7. Aus 6 gefund. proz. Kristallwassergehalt der Substanz:		8. Aus der Formel {$Na_3PS_4 + 8H_2O$} berechn. prozent. Kristallwassergehalt der Substanz
I.	II.	I.	II.	I.	II.	
1.0188 g H_2O	1.0179 g H_2O	1.1706 g H_2O	1.1621 g H_2O	39.02 % H_2O	38.74 % H_2O	38.69 % H_2O

Hieraus ist ersichtlich, dafs dem untersuchten Salze die Formel $\{Na_3PS_4 + 8H_2O\}$ zukommt.

Der gefundene mittlere Natrium-, Phosphor- und Wassergehalt stimmt gut mit dem aus der Formel berechneten überein. Dasselbe läfst sich nicht ganz so bestimmt von dem gefundenen Schwefelgehalt behaupten, der in den angeführten Beispielen und auch bei anderen Analysen stets um ca. 0.5 % geringer gefunden wurde, als der Theorie entspricht. Der Grund hierzu ist sicher in der geringen Zersetzung des Salzes zu suchen, die dieses schon beim Trocknen durch das Verdunsten des Wassers der anhaftenden Mutterlauge erleidet. Nicht angebracht ist die Annahme, dafs dem Salze die Formel $\{Na_3PS_4 + 9H_2O\}$ zukommt, das 17.71 % Na, 7.94 % P, 32.83 % S und 41.52 % H_2O enthalten würde, da bei allen Analysen mehr als 33 % Schwefel und weniger als 39.5 % Wasser gefunden wurden.

7. Zusammenfassung.

Das kristallwasserhaltige normale Natriumsulfophosphat besitzt die Formel $\{Na_3PS_4 + 8H_2O\}$.

Es bildet wasserhelle, farblose resp. weifse Kristalle, die dem monoklinen System angehören. Es wird durch Wasser unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Eine solche Zersetzung tritt selbst dann schon ein, allerdings nur in sehr geringem Mafse, wenn die feuchten, eben von der Mutterlauge befreiten Kristalle auf Fliefspapier trocknen und das ihnen noch anhaftende Wasser verdunstet. Aus diesem Grunde ist es schwer, ein völlig unzersetztes Salz zu erhalten. Sobald das Salz erst trocken ist, zersetzt es sich höchstens in dem Mafse weiter, als die Feuchtigkeit und die Kohlensäure der Luft darauf einwirken. In verstöpselten Flaschen läfst es sich monatelang aufbewahren, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden. Wird das trockene feste Salz erhitzt, so wirkt zum Teil schon das Kristallwasser zersetzend darauf ein, wobei neben Wasser Schwefelwasserstoff entweicht und das wasserfreie, zum Teil zersetzte Salz als gelbe Masse zurückbleibt. Löst man das Salz im Wasser von Zimmertemperatur auf, so erfolgt nach und nach eine vollständige Zersetzung, wobei sich sehr bald der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar macht. Erwärmt man das im Wasser gelöste Salz, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen. Wie erwärmtes Wasser wirken Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure darauf ein.

Konzentrierte Schwefelsäure ruft neben Schwefelwasserstoffentwickelung auch Schwefelabscheidung hervor, konzentrierte Salpetersäure fast nur Schwefelabscheidung. Das Salz ist in einer konzentrierten Natriummonosulfidlösung ohne Zersetzung löslich. Bringt man zu dem Salz Metallsalzlösungen, so bilden sich verschieden gefärbte Niederschläge oder verschieden gefärbte Lösungen.

Das Natriumsulfophosphat läfst sich aus kristallwasserhaltigem Natriummonosulfid, Phosphorpentasulfid und Wasser darstellen. Bei dieser Darstellung ist die Eigenschaft des Salzes scharf im Auge zu behalten, durch Wasser zersetzt zu werden, im Natriummonosulfid aber unzersetzt löslich zu sein. Dieser Eigenschaft wegen gelangt man höchstens zu einem sehr schlechten, in der Regel aber zu einem negativen Resultat, wenn man es versucht, das Salz unter Benutzung einer wässerigen Lösung des Natriummonosulfids zu gewinnen, wenn man die letztere Verbindung zwar in fester Form, aber nur in einer Menge auf das Phosphorpentasulfid einwirken läfst, die der Bildungsgleichung des Salzes $3\{Na_2S + 9H_2O\} + P_2S_5 = 2\{Na_3PS_4 + 8H_2O\} + 11H_2O$ gerade entspricht, wenn also nur 720.912 Gewichtsteile Natriummonosulfid mit 222.30 Gewichtsteilen Phosphorpentasulfid zur Reaktion gebracht werden, und wenn man bei der Darstellung zu grofse Quantitäten Wasser verwendet. Mit Erfolg läfst sich hingegen das Salz gewinnen, wenn man eine gröfsere Menge festes kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid mit wenig Phosphorpentasulfid zusammenschmilzt und das Reaktionsprodukt mit einer nicht zu grofsen Quantität Wasser durch Erwärmen löst. Als vorteilhaft hat sich die Benutzung von 10 Gewichtsteilen kristallwasserhaltigem Natriummonosulfid, d. i. rund dreimal soviel als die Theorie verlangt, 1 Gewichtsteil Phosphorpentasulfid und 10 Gewichtsteilen Wasser erwiesen. Zum Zweck der Darstellung zerkleinert man das kristallwasserhaltige Natriummonosulfid und Phosphorpentasulfid möglichst fein, mischt die zerkleinerten, in dem angegebenen Verhältnis abgewogenen Stoffe gut durcheinander und erwärmt die Mischung unter Umrühren in einer Porzellanschale auf dem Drahtnetz mit einem Einbrenner 10—20 Minuten lang, wobei sie sehr schnell schmilzt, das Phosphorpentasulfid in Lösung geht, und das Natriumsulfophosphat gebildet wird. Darauf setzt man zu der noch warmen Schmelze die angegebene Menge Wasser hinzu, erwärmt kurze Zeit weiter, filtriert die Lösung und stellt das Filtrat ungefähr 24 Stunden zur Kristallisation beiseite. Nach dieser Zeit trennt man die entstandenen Kristalle

von der Mutterlauge und trocknet sie einfach auf Fliefspapier oder prefst sie vor dem Trocknen erst wiederholt zwischen Filtrierpapier, um sie auf diese Weise so schnell und so gut als möglich von dem Wasser der anhaftenden Mutterlauge zu befreien, das in geringem Mafse zersetzend auf sie einwirkt.

Da das Salz durch Wasser zersetzt wird, läfst es sich aus diesem selbstverständlich nicht umkristallisieren, sehr gut kann dies aber aus einer konzentrierten Natriummonosulfidlösung geschehen. Vorteilhafte Resultate erhält man, wenn man 2 Gewichtsteile kristallwasserhaltiges Natriummonosulfid in 4 Gewichtsteilen Wasser löst, hierzu einen Gewichtsteil des umzukristallisierenden Salzes setzt, dieses durch Erwärmen in Lösung bringt und die Lösung zur Kristallisation ungefähr 24 Stunden hinstellt.

Breslau, Chemisches Laboratorium der städtischen Oberrealschule, im Januar 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1905.

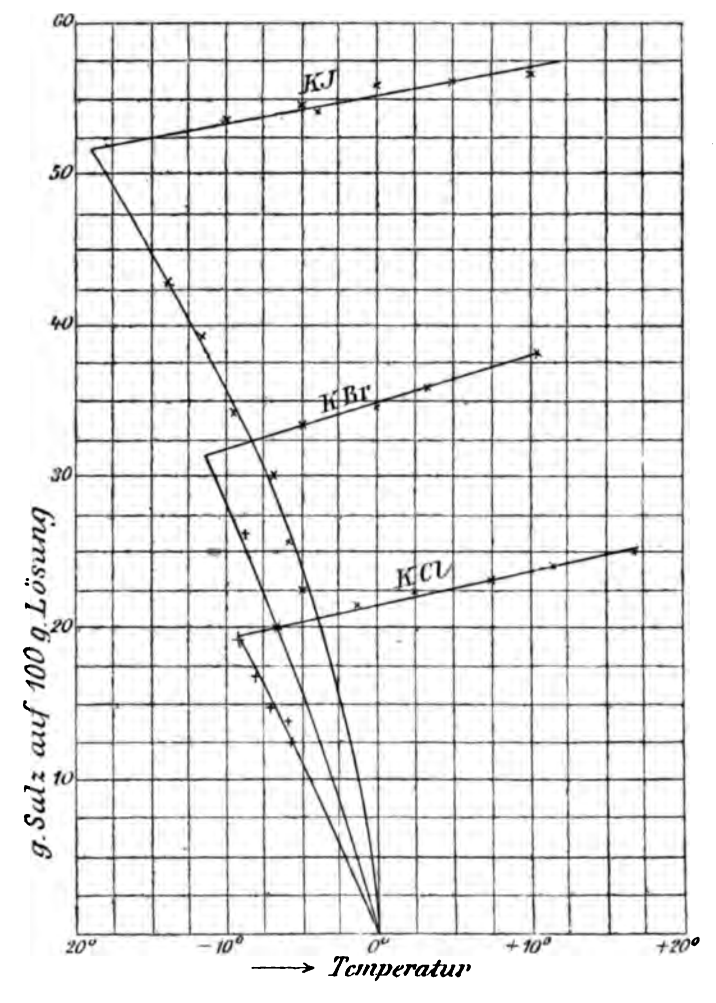
Zur Löslichkeit von Kaliumchlorid,- bromid,- jodid im Wasser.

Von

A. Meusser.

Mit 1 Figur im Text.

Gelegentlich bestimmte ich die Gleichgewichte der binären Systeme KCl, KBr, KJ, jedes gegen Wasser, und wässerige Lösungen



der gleichen Halogenide gegen Eis, die in der Literatur anscheinend noch nicht veröffentlicht sind.

Die Bestimmungen geschahen nach der bekannten thermometrischen Methode. Die gewonnenen Zahlen folgen in untenstehenden Tabellen und bedeuten in *A*: g Salz in 100 g Lösung, in *B*: g Salz auf 100 g Wasser. Sie schliefsen sich einigermafsen den in der zweiten Auflage von Landolt-Bömstein veröffentlichten Zahlen an und geben keine Andeutung für Hydratbildung. Die Lage der eutektischen Punkte zeigt die Kurventafel, welche die Beziehungen von g Salz auf 100 g Lösung zur Temperatur wiedergibt. Die allein in *B* stehenden Zahlen sind interpoliert.

	KCl			KBr			KJ	
t°	*A*	*B*	*t*°	*A*	*B*	*t*°	*A*	*B*
+18.5	25.0	33.3	10.5	38.3	62.1	−1	55.0	122.2
11.5	23.8	31.2	10		60.7	−5	54.5	119.8
10		30.8	3.5	35.7	55.5	−4	54.0	117.4
7.5	23.0	29.8	0	34.5	52.6	−10	53.5	115.1
2.5	22.2	28.4	−5	33.3	50.1			
0		27.5	−8	32.2	47.5	−14	42.7	75.8
−1	21.4	27.2	−11.5	31.2	45.3	−11.5	39.3	64.7
−4.5	20.6	25.9	−11	31.0	44.9	−9.5	34.0	51.5
−9	19.3	23.9	−10.5	29.5	41.8	−7	29.9	42.6
−8.5	17.7	21.5	−10		39.7	−6	25.6	34.4
−8	16.7	20.0	−8.5	26.3	35.7	−5	22.5	25.7
−7	14.9	17.5	−8	23.8	31.2			
−6	13.6	15.7	−6.5	20.0	25.0			
−5.5	12.5	14.3						

Charlottenburg, 12. Januar 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1905.

Über chlorierte und bromierte Molybdänate, über bromierte Molybdänite und über einige ihnen zugrunde liegende Säuren.

Von

R. F. Weinland und W. Knöll.

Betrachtet man die Metallsäuren und ihre Salze in Beziehung auf die Vertretbarkeit ihres Sauerstoffs durch andere Metalloide, so findet man, dafs im allgemeinen ihr Sauerstoff durch Chlor oder Brom dann ersetzt werden kann, wenn Schwefel an seine Stelle zu treten vermag. Dies ist der Fall bei den Stannaten (Sulfo- und Chlorostannate), den Antimoniaten (Sulfo- und Chloroantimoniate[1]), den Platinaten (Sulfo- und Chloroplatinate) und anderen.

Aus der ziemlich häufig beobachteten Vertretbarkeit des Sauerstoffs durch Fluor in Salzen von Metall- und anderen Säuren kann indessen noch nicht auf eine solche durch Chlor oder Brom geschlossen werden, z. B. gibt es Fluorsilicate, aber nicht Chlorsilicate, ferner Fluorgermaniate, nicht Chlorgermaniate und Fluorjodate, nicht Chlorjodate.

Da in den Molybdänaten Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar ist, vermuteten wir, dafs auch Chlor beziehungsweise Brom an seine Stelle zu treten vermag. Es zeigte sich, dafs dies der Fall ist und zwar fanden wir, dafs es namentlich das Chlor ist, das Sauerstoff und Hydroxyl zu ersetzen vermag. Dies wurde beobachtet einmal bei der Molybdänsäure selbst, sodann bei den normalen und primären Molybdänaten und bemerkenswerterweise auch in den sehr sauren Polymolybdänaten. Es sei hier bemerkt, dafs

---

[1] R. F. Weinland im Verein mit Fr. Schlegelmilch, C. Feige und H. Schmid, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 244; *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 37.

fluorierte Molybdänate bis jetzt nur von normalen und primären Salzen bekannt sind.

Brom vermochten wir an Stelle von Sauerstoff nur in wenigen Fällen bei normalen und primären Molybdänaten einzuführen. Der Grund hierfür liegt einerseits darin, dafs in den stark bromwasserstoffsauren Lösungen, die zur Abscheidung der Salze nötig sind, das sechswertige Molybdän teilweise zu fünfwertigem reduziert wird, und dafs man andererseits bei Zusatz von überschüssigem Brom, um die Reduktion zu vermeiden, Perbromide der betreffenden Basen erhält.

Dagegen erhielten wir aus den stark bromwasserstoffsauren Lösungen, die, wie erwähnt, neben sechswertigem Molybdän stets fünfwertiges enthalten, eine Reihe von bromierten Verbindungen, die sich von einigen Hydraten (Säuren) des von P. Klason[1] entdeckten Oxyds Mo_2O_5 ableiten. Diese Verbindungen vom fünfwertigen Molybdän stellen sich den von P. Klason[2] beobachteten Verbindungen des Molybdänoxydchlorids $MoOCl_3$ mit positiven Chloriden an die Seite.

I. Trichlormolybdänsäure und chlorierte Molybdänate.[3]

Bei der Darstellung dieser Verbindungen gingen wir von dem von Debray entdeckten Oxychlorid der Formel $MoOCl_2(OH)_2$ ($= MoO_3.2\,HCl$) aus, welches sich leicht durch Erhitzen von Molybdänsäure im trockenen Chlorwasserstoffstrom auf 200 bis 300° in guter Ausbeute erhalten läfst.

Wir fanden, dafs, wenn man eine gröfsere Menge dieses Oxychlorids mit ganz wenig stark rauchender Salzsäure zu einem Brei anrührt, unter Erwärmung und Chlorwasserstoffentwickelung die Masse kristallinisch erstarrt zu Trichlormolybdänsäure $\overset{Cl_2}{O}{\gg}Mo{<}^{OH}_{Cl}.7\,H_2O$.

Zur Darstellung der chlorierten Molybdänate benutzten wir eine konzentrierte Lösung des Debrayschen Chlorids in starker, rauchender Salzsäure, zu der wir das betreffende positive Chlorid in bestimmter Menge (siehe unten im experimentellen Teil) hinzufügten. Beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich dann die chlorierten Salze aus. Wir erhielten folgende Verbindungen:

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 148.

[2] l. c.

[3] Die ersten Beobachtungen über chlorierte Molybdänate veröffentlichten wir als vorläufige Mitteilung in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 569.

1. Trichlormolybdänsäure, $Mo^{VI}OCl_3(OH).7H_2O$.
2. Dikaliumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OK)_2.2H_2O$.
3. Dirubidiumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(ORb)_2$.
4. Dicäsiumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OCs)_2$.
5. Diammoniumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(ONH_4)_2.2H_2O$.
6. Dipyridintetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OH)_2.2Py.2H_2O$.
7. Dichinolintetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OH)_2.2Chinol.9H_2O$.
8. Monokaliumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OK).H_2O$.
9. Monorubidiumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(ORb).H_2O$.
10. Monocäsiumtrichlormolybdänat. $MoOCl_3(OCs).H_2O$.
11. Monopyridintrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OH).Py.2H_2O$.
12. Monochinolintrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OH).Chinol.2H_2O$.
13. Chloriertes saures Kaliumtrimolybdänat, $Mo_6O_{11}Cl_{14}.K_2O.6H_2O$.
14. Chloriertes saures Cäsiumtrimolybdänat, $Mo_6O_{11}Cl_{14}.Cs_2O.22H_2O$.
15. Chloriertes saures Pyridintrimolybdänat, $Mo_6O_{10}Cl_{14}(OH)_2.2Py.20H_2O$.
16. Chloriertes saures Pyridinnonomolybdänat, $Mo_9O_{17}Cl_{18}(OH)_2.Py.5H_2O$ ($= 9MoO_4H_2 - 8H_2O = Mo_9O_{26}(OH)_2$, in welcher Säure 9 Sauerstoffatome durch 18 Chloratome ersetzt sind).

Salze von Erdalkalien oder Schwermetallen konnten wir auf die angegebene Weise nicht darstellen. Sämtliche der oben genannten Verbindungen sind sehr gut kristallisiert und entweder farblos oder schwach gelbgrünlich gefärbt. Sie sind mit Ausnahme der neutralen und primären Chinolin- und Pyridinsalze hygroskopisch, welche Eigenschaft mit dem sauren Charakter der Salze rasch zunimmt; am zerfliefslichsten ist demnach die Trichlormolybdänsäure selbst.

Gegen Wasser verhalten sich die Verbindungen verschieden. Die weniger sauren werden sofort unter Ausscheidung von weifser, hydratischer Molybdänsäure zersetzt, die Hexamolybdänate scheiden nur geringe Mengen von Molybdänsäure ab, während das Nonomolybdänat und die Trichlormolybdänsäure sich klar in Wasser lösen. Selbstverständlich wird hierbei in allen Fällen Salzsäure abgespalten. In verdünnten Säuren, Laugen und Ammoniak sind die Verbindungen leicht löslich.

Dafs in den Körpern Derivate des sechswertigen Molybdäns vorliegen, geht, abgesehen von den Ergebnissen der Analyse, einmal aus der erwähnten Art der Zersetzung durch Wasser, sodann daraus hervor, dafs die farblose Lösung der Salze in verdünnter Schwefelsäure durch wenige Tropfen einer verdünnten Permanganatlösung dauernd gefärbt wird.

Entsprechend der Auffassung zahlreicher Chlordoppelsalze als chlorierter Sauerstoffsalze, z. B. der Zinntetrachlorid- und Antimonpentachlorid Doppelsalze als Chlorostannaten beziehungsweise Chloroantimoniaten, sehen wir, wie aus der obigen Zusammenstellung hevorgeht, diese chlorierten Verbindungen als Molybdänsäure, beziehungsweise Molybdänate an, deren Sauerstoff und Hydroxylgruppen teilweise durch Chlor ersetzt sind. Für die Antimonpentachloridverbindungen hat der eine von uns in Gemeinschaft mit H. SCHMID[1] den Beweis erbracht, dafs dieselben nicht als Doppelsalze angesehen werden können, da in den Salzen der Zusammensetzung $SbCl_6R^1$ durch Silbernitrat sogleich nur ein drittel bis ein halbes Atom Chlor gefällt wird, während bei Doppelsalzstruktur mindestens ein Chloratom sofort gefällt werden müfste. Dieser Beweis liefs sich zwar für die chlorierten Molybdänverbindungen nicht erbringen, jedoch liegt kein Grund vor, sie nicht als den Antimonverbindungen analog konstituiert anzusehen.

Von den diesen chlorierten Molybdänaten zugrunde liegenden chlorierten Molybdänsäuren haben wir eine darzustellen vermocht.

Wir leiten demgemäfs die Salze folgendermafsen ab: Die Tetrachlormolybdänate der Zusammensetzung $MoCl_4(OR^1)_2$ denken wir uns als normale Molybdänate, in denen die beiden doppelt an das Molybdän gebundenen Sauerstoffatome durch vier Chloratome ersetzt sind:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} O-R \\ O-R \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cl_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} O-R \\ O-R \end{matrix}$$

Molybdänat, Tetrachlormolybdänat.

Die Trichlormolybdänate wären demnach aufzufassen als primäre Molybdänate, in denen ein Sauerstoffatom und die Hydroxylgruppe durch drei Chloratome vertreten sind. Von diesen Salzen haben wir auch die Säure erhalten:

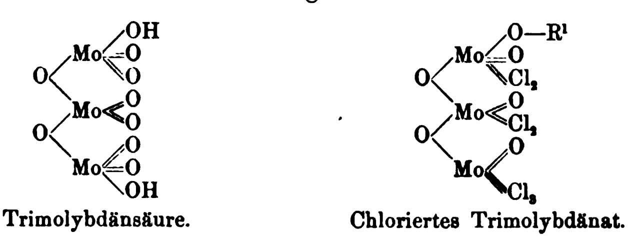
$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} O-R \\ O-H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cl_2 \\ O \end{matrix}\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} OR \\ Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cl_2 \\ O \end{matrix}\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$$

Primäres Molybdänat, Trichlormolybdänat, Trichlormolybdänsäure.

Entsprechend würden sich die sauren chlorierten Trimolybdänate der Formel $Mo_6O_{11}Cl_{14}.R^1_2O$ von einer Trimolybdänsäure

[1] *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 37.

ableiten, in welcher eine Hydroxylgruppe und an jedem Molybdänatom je 1 Atom Sauerstoff durch im ganzen 7 Atome Chlor ersetzt sind:



Trimolybdänsäure. Chloriertes Trimolybdänat.

Das chlorierte Pyridinnonomolybdänat endlich würde sich von einer Nonomolybdänsäure ableiten, von deren Sauerstoffatomen 9 durch 18 Chlor ersetzt sind.

Es sei hier hervorgehoben, dafs so saure, chlorfreie Polymolybdänate, wie das chlorierte Nonomolybdänat, noch nicht erhalten worden sind. Die sauersten Salze sind Octomolybdänate, z. B. das von Ullik[1] dargestellte Natriumsalz $16 MoO_3 . Na_2O . 9 H_2O$. Auch sind unseres Wissens Salze von Polysäuren bis jetzt noch nicht bekannt, in denen Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist.

II. Bromierte Molybdänate.

Wir benutzten zur Darstellung dieser Körper das durch Einwirkung von wasserfreiem Bromwasserstoff auf erhitzte Molybdänsäure entstehende Gemenge von braunschwarzen Bromiden des fünf- und sechswertigen Molybdäns.[2] Dieses kristallinische Bromidgemenge wurde in wenig zirka 40prozentiger Bromwasserstoffsäure gelöst, die braunschwarze Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und sodann Brom hinzugegeben. Beim Erwärmen wurde die Lösung allmählich dunkelgelb und sie enthält dann das Molybdän ausschliefslich in sechswertiger Form. Fügt man zu dieser Lösung, die kein freies Brom mehr enthalten darf, Chinolin, bezw. Pyridin, in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst, so scheiden sich bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen (s. unten) das Chinolin- beziehungsweise Pyridinsalz ab. Aus solchen Lösungen durch Zusatz von Metallbromiden die entsprechenden bromierten Molybdänate darzustellen, gelang nicht (s. unten).

---

[1] *Ann. Chem.* 153 (1870), 371.

[2] Die Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf Molybdänsäure und die dabei entstehenden Produkte haben Edgar F. Smith und Vickers Oberholtzer untersucht, *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 238.

Das Chinolinsalz ist Monochinolintribrommolybdänat, $MoOBr_3(OH)$.Chinol.$2H_2O$, das Pyridinsalz Dipyridintetrabrommolybdänat, $MoBr_4(OH)_2$.2Pyrid.$2H_2O$. Die gut kristallisierten Verbindungen sind gelb gefärbt und kaum hygroskopisch. Gegen Wasser verhalten sie sich wie die entsprechenden Chloride, ebenso gegen Säuren, Laugen und Ammoniak. Wir sehen diese Verbindungen ebenso konstituiert an, wie die entsprechenden Chloride.

III. Bromierte Derivate einiger Molybdänpentoxydhydrate und deren Salze.

Löst man das wie oben angegeben erhaltene Bromidgemenge von fünf- und sechswertigem Molybdän in starker zirka 50%iger Bromwasserstoffsäure und erhitzt die Lösung, bis kein Brom mehr entweicht, so enthält sie ausschliefslich fünfwertiges Molybdän. Fügt man zu dieser Lösung Pyridin oder Chinolinbromid, gelöst in wenig konzentriertem Bromwasserstoff, so scheiden sich Chinolin-, bezw. Pyridinsalze von bromierten Säuren des fünfwertigen Molybdäns aus. Setzt man die Bromide der Alkali- und Erdalkalimetalle hinzu und läfst über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich die betreffenden Salze derselben bromierten Säuren ab. Läfst man die Lösung des Bromidgemenges in Bromwasserstoff über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man je nach der Konzentration der Bromwasserstoffsäure zwei verschieden bromierte Hydrate des Molybdänpentoxyds. Wir erhielten folgende Verbindungen:[1]

1. Dibrommolybdänige Säure, $MoOBr_2(OH).1.5H_2O$.
2. Tetrabrommolybdänige Säure, $MoBr_4(OH).2H_2O$.
3. Monokaliumtetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OK).2H_2O$.
4. Monolithiumtetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OLi).4H_2O$.
5. Calciumtetrabrommolybdänit, $(MoBr_4O)_2Ca.7H_2O$.
6. Monopyridintetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OH)$.Pyridin.
7. Monochinolintetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OH)$.Chinolin.
8. Dikaliumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{matrix}(OK)\\(Br_2K)\end{matrix}$.
9. Dirubidiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{matrix}(ORb)\\(Br_2Rb)\end{matrix}$.

---

[1] B. Kalischer (Inaug.-Diss. Berlin 1902; „Zur Kenntnis der Halogenide des höher wertigen Wolframs und Molybdäns") versuchte vergebens derartige Verbindungen darzustellen.

10. Dicäsiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3{(OCs) \atop (Br_2Cs)}$.
11. Diammoniumpentabrommolybdänit, $MoBr_3{(ONH_4) \atop (Br_2NH_4)}$.
12. Magnesiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3(OMg/_2)(Br_2Mg/_2).7H_2O$.
13. Dipyridinpentabrommolybdänit, $MoBr_3(OH)(Br_2H).2$ Pyridin.
14. Dichinolinpentabrommolybdänit, $MoBr_3(OH)(Br_2H).2$ Chinol. $2H_2O$.

Wir haben in dieser Zusammenstellung die bromierten Säuren als brommolybdänige Säuren, die Salze als Brommolybdänite bezeichnet. Wir nennen also die Hydrate des Molybdänpentoxyds molybdänige Säuren. Diese Verbindungen leiten sich demnach vom fünfwertigen Molybdän ab, dessen Oxyd Mo_2O_5 KLASON Molybdänsemipentoxyd und dessen Hydrat $MoO(OH)_3$ er Molybdänylhydrat nennt (und entsprechend das Chlorid $MoOCl_3$ Molybdänylchlorid).

Wir sehen nach der oben durchgeführten Auffassung der chlorierten Verbindungen des sechswertigen Molybdäns als chlorierter Molybdänate, die bromierten Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns als bromierte molybdänige Säuren bezw. deren Salze an. Wie man allgemein die Salze der Säure der höchsten Oxydationstufe eines Elements durch die Endsilbe „at" und die Salze der Säure des nächst niederen Oxyds durch die Endsilbe „it" und diese letztere Säure selbst als „ige" Säure bezeichnet, möchten wir das Hydrat des Molybdänpentoxyds als molybdänige Säure und dessen Salze als Molybdänite bezeichnen. Hiernach haben wir in der obigen Zusammenstellung die bromierten Verbindungen Brommolybdänite genannt. Die von uns erhaltenen bromierten Verbindungen leiten sich nun von folgenden Hydraten des Molybdänpentoxyds ab. Es sei vorausgeschickt, daſs von diesen bis jetzt nur das von P. KLASON dargestellte Hydrat $MoO(OH)_3$ bekannt ist. Dieses liegt jedoch den obigen Verbindungen nicht zugrunde, sondern es sind Derivate des Hydrats $Mo(OH)_5$ und des Metahydrats MoO_3H. Wird im letzteren ein Atom Sauerstoff durch zwei Bromatome ersetzt, so entsteht die dibrommolybdänige Säure, werden zwei Sauerstoffatome durch vier Brom ersetzt, so entsteht die tetrabrommolybdänige Säure:

$ {O \atop O} \gg Mo-OH $	$ {Br_2 \atop O} \gg Mo-OH $	$ {Br_2 \atop Br_2} \gg Mo-OH $
Molybdänige Säure,	**Dibrommolybdänige Säure,**	**Tetrabrommolybdänige Säure.**

Von der dibrommolybdänigen Säure beobachteten wir bis jetzt keine Salze, dagegen von der tetrabrommolybdänigen, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, eine gröfsere Anzahl. Werden in dem Hydrat $Mo(OH)_5$ drei Hydroxylgruppen durch je ein Bromatom, ferner ein Hydroxylsauerstoffatom durch zwei Bromatome[1] ersetzt, so entsteht die hypothetische Säure, die den Pentabrommolybdäniten zugrunde liegt:

$$Mo(OH)_5, \qquad Mo \begin{cases} Br_3 \\ Br_2H \\ OH \end{cases}.$$

Zu diesen, fünf Halogenatome enthaltenden Molybdäniten gehört der erste überhaupt beobachtete Vertreter dieser Körperklasse, nämlich das von Klason[2] entdeckte chlorierte Ammonsalz $MoO(Cl)_5(NH_4)_2$; ebenso die später von Nordenskjöld[3] dargestellten Salze dieser Säure vom Kalium, Rubidium, Cäsium und fetten Aminen und das von Kalischer[2] dargestellte Pyridinsalz.

Sowohl die gebromten molybdänigen Säuren, als die bromierten Molybdänite sind sehr gut kristallisiert. Was die Farbe betrifft, so ist die dibrommolybdänige Säure dunkelbraun, die tetrabrommolybdänige Säure grün. Beim Chinolin und Pyridin sind die Salze, die sich von der Tetrabromsäure ableiten, rot, die der Pentabromsäure grün bis grünbraun. Ebenso sind das Lithium- und Calciumsalz der tetrabrommolybdänigen Säure rot und das Magnesiumsalz der Pentabromsäure grün.

Eigentümlicherweise sind nun bei den anderen Metallen die der Pentasäure granatrot, wie z. B. das Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalz, während das Kaliumsalz der tetrabrommolybdänigen Säure grün ist. Ebenso ist die Säure mit vier Brom, wie schon erwähnt, grün. Einen Grund für diese Erscheinung konnten wir bis jetzt nicht finden, ebensowenig für die beim Rubidiumsalz beobachtete Tatsache, dafs dasselbe Salz bei verschiedenen Darstellungen teils rote, teils gelbgrüne Farbe zeigte.

Von diesen bromierten Verbindungen sind das Kalium-, Rubi-

[1] Ein solcher Ersatz mufs bei den Chlorostannaten, Chloroantimoniaten, Chloroplatinaten usw. auch angenommen werden z. B.:

$$Sb \begin{cases} Cl_4 \\ Cl_2H \end{cases}.$$

[2] l. c.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 1572.

dium-, Cäcium- und Ammoniumsalz mäfsig hygroskopisch, das Calcium-, Magnesium- und Lithiumsalz entsprechend der Zerfliefslichkeit ihrer Bromide sehr hygroskopisch, ebenso die beiden Säuren, die an der Luft sofort zerfliefsen.

Die Chinolin- und Pyridinsalze sind, wie bei den sechswertigen Chloriden, ziemlich luftbeständig. Sämtliche Verbindungen lösen sich vollständig in Wasser mit braunroter Farbe; die wässerige Lösung reagiert sauer. Ammoniak fällt aus ihr das rotbraune, dem Eisenhydroxyd ähnliche, KLASONsche Hydrat $MoO(OH)_3$, das in verdünnten Mineralsäuren löslich ist. Hieraus, sowie aus der Bestimmung der Oxydationsstufe mittelst Permanganat (siehe unten) geht hervor, dafs die Verbindungen fünfwertiges Molybdän enthalten.

Vergleichen wir schliefslich die Säuren der Elemente der sechsten Gruppe vom Typus der Schwefelsäure und deren Salze in Beziehung auf die Vertretbarkeit von Sauerstoff oder Hydroxylgruppen in ihnen durch Chlor oder Brom, so ergibt sich folgendes: Von der Schwefelsäure kennt man die Chlorsulfonsäure und wahrscheinlich einige Alkalisalze von dieser (vom Sulfurylchlorid kennt man keine Verbindungen mit positiven Chloriden). Von der Selensäure und der Tellursäure sind keine derartigen Verbindungen bekannt. Von der Chromsäure kennt man lediglich die chlorchromsauren Salze. Von der Molybdänsäure existieren, wie wir gezeigt haben, eine chlorierte Molybdänsäure und eine Reihe chlorierter, zum Teil sehr saurer Molybdänate. Von chlorierten Wolframaten kennt man bis jetzt nur zwei Salze, nämlich das von KALISCHER[1] erhaltene Chinolin- und Pyridinsalz der Formel $WO_2Cl_2.3$Chinol.HCl(3 Pyrid.HCl). Das Uran als letztes Element der sechsten Gruppe bildet Tetrachloruranate, $UCl_4(OK)_2$, ferner ein Chlorid der Formel: $UO_2Cl_2.HCl.2H_2O$,[2] und die Hydrate: $UO_5H_4.26HCl$, sowie $UO_5H_4.HCl$.[3]

[1] An dieser Stelle sei unsere Angabe in der vorläufigen Mitteilung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 569), dafs chlorierte Wolframate nicht existieren, berichtigt. Die oben genannten chlorierten Wolframate sind von Herrn KALISCHER dargestellt worden, dessen Inaug.-Dissert. (Berlin 1902) uns von Herrn A. ROSENHEIM zugesandt wurde. Sie war in keiner Zeitschrift veröffentlicht, infolgedessen im Chem. Centralblatt auch nicht referiert worden und uns deshalb unbekannt.

[2] ALOY, *Bull. soc. chim.* [3] 25 (1901), 153.

[3] MYLIUS und DIETZ, *Ber. deutsch. Ges.* 34 (1901), 2774.

Halogenisierte Säuren und Salze, in denen ein Element der sechsten Gruppe fünfwertig auftritt, kennt man bis jetzt nur vom Molybdän.

Experimenteller Teil.

I. Trichlormolybdänsäure und chlorierte Molybdänate.

1. Trichlormolybdänsäure, $MoOCl_3(OH).7H_2O$.

Man erhält dieselbe einmal, wie oben S. 82 angegeben, indem man das frisch dargestellte, wasserfreie Debraysche Chlorid $MoO_3.2HCl$ mit wenig rauchender Salzsäure zu einem Brei anrührt.

Dabei bildet sich unter Entwickelung von Salzsäuregas die Säure. Man erhält sie so direkt trocken in Form von Blättchen. Aufserdem kann sie dargestellt werden, indem man eine Lösung des Debrayschen Chlorids in rauchender Salzsäure mit Salzsäuregas gesättigt über Schwefelsäure verdunsten läfst. So dargestellt bildet sie schwach grün gefärbte, flache Prismen. Wir beobachteten auch ihre Abscheidung aus Lösungen, welche wir in der Absicht, ein Calcium- oder Magnesiumsalz darzustellen, mit dem betreffenden Chlorid versetzt hatten, und zwar erhielten wir sie in diesen Fällen in gröfseren Kristallen.

Indessen scheidet sie sich auch gelegentlich aus Lösungen, welche zwecks Darstellung der sauren, chlorierten Molybdänate nur mit sehr wenig Alkalichlorid versetzt worden sind, neben solchen sauren Salzen aus.

Die sehr hygroskopische Säure verwittert über Schwefelsäure. Dabei verliert sie aber auch Salzsäure. Eine Säure, die zwei Tage über Schwefelsäure aufbewahrt war, enthielt 44.1 % Mo und 30.26 % Cl (0.4856 g Substanz lieferten 0.3212 g MoO_3 und 0.5942 g AgCl). Nach zehntägigem Stehen über Schwefelsäure ergab sich für Molybdän 45 % und für Chlor 29.96 % (0.574 g = 0.3876 g MoO_3 und 0.6955 g AgCl).

In Wasser ist die Säure ohne Abscheidung von Molybdänsäure löslich.

Analyse.

Das Molybdän in dieser Säure und in allen folgenden Verbindungen wurde so bestimmt, dafs die Verbindung längere Zeit mit Schwefelammon heifs digeriert wurde. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, das ausgeschiedene Mo-

lybdäntrisulfid abfiltriert, getrocknet und durch vorsichtiges Rösten in Molybdänsäure übergeführt. Im Filtrat kann sowohl Chlor wie das positive Metall bestimmt werden. Das Halogen kann aber auch direkt aus der stark salpetersauren Lösung mit Silbernitrat gefällt werden. Wir fanden entgegen der Angabe KLASONS,[1] dafs bei Gegenwart von Molybdänsäure das Chlor auf diese Weise ganz sicher bestimmt werden kann; Bedingung ist nur das Vorhandensein einer genügenden Menge Salpetersäure. Zur Bestimmung des Wassers wurde die Säure im Porzellanschiffchen mit Bleioxyd vermischt und das beim Erhitzen ausgetriebene Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Die Säure, die Analyse I ergab, war aus dem DEBRAYschen Chlorid durch Übergiefsen mit wenig rauchender Salzsäure dargestellt worden.

Die Säure der Analyse II wurde aus der Lösung des DEBRAYschen Chlorids in konzentrierter Salzsäure durch Auskristallisierenlassen über Schwefelsäure erhalten.

Die Säuren der Analysen III und IV wurden aus einer solchen Lösung bei Gegenwart von wenig Erdalkalimetall erhalten.

Analysen.

I. 0.7240 g Substanz lieferten 0.2980 g MoO_3 = 27.4 % Mo und 0.8324 g AgCl = 28.4 % Cl.

II. 0.2724 g Substanz lieferten 0.1118 g MoO_3 = 27.4 % Mo und 0.3212 g AgCl = 29.2 % Cl.

III. 0.4094 g Substanz lieferten 0.1643 g MoO_3 = 26.8 % Mo und 0.4808 g AgCl = 29.0 % Cl.

IV. 0.7238 g Substanz lieferten 0.2912 g MoO_3 = 26.8 % Mo und 0.8304 g AgCl = 28.4 % Cl.
0.6542 g Substanz lieferten 0.2415 g H_2O = 37 % H_2O.

Berechnet für $MoOCl_3(OH).7H_2O$:		Gefunden I.	II.	III.	IV.
Mo	26.56 %	27.4	27.4	26.8	26.8 %
Cl	29.42 „	28.4	29.2	29.0	28.4 „
H_2O	37.38 „	—	—	—	37.0 „
O	6.64 „	—	—	a. d. Differ.	7.8 „
	100.00 %				100.0 %

[1] l. c.

2. Cäsiumsalze.

Aus einer Lösung des DEBRAYschen Chlorids in 15%iger Salzsäure, der eine wässerige Lösung von Cäsiumchlorid zugesetzt wird, und zwar im molecularen Verhältnis von $MoO_3 : CsCl$ wie 2 : 1 oder 1 : 1, scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure das Dicäsiumtetrachlormolybdänat aus. Bringt man die Komponenten in stark salzsaurer Lösung im molecularen Verhältnis von $MoO_3 : CsCl$ wie 4 : 1 oder 8 : 1 zusammen, so erhält man beim Stehen über Schwefelsäure das nächst saure Salz, das Monocäsiumtrichlormolybdänat. Sind die letzteren Lösungen durch Auskristallisieren des Monocäsiumtrichlormolybdänats genügend an Cäsium verarmt, dann scheidet sich das nächst saure Salz, das chlorierte Cäsiumtrimolybdänat, aus. Dieses letztere erhält man gelegentlich auch direkt aus Lösungen, die Molybdänsäure und Cäsiumchlorid im Verhältnis 8 : 1 oder 12 : 1 enthalten; dies scheint von der Konzentration der Salzsäure und auch von der Temperatur abhängig zu sein.

Gelegentlich beobachtet man neben der Ausscheidung der sehr sauren Salze diejenige der Trichlormolybdänsäure; man erkennt sie an ihrer fein prismatischen Form. Die Säure läfst sich leicht dadurch beseitigen, dafs man die Lösung samt den Kristallen ganz schwach erwärmt; dabei löst sich die Säure viel rascher als das saure Salz.

a) Dicäsiumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OCs)_2$.

Das Salz bildet gelbgrüne, körnige, hygroskopische Kristalle. Übergiefst man dasselbe mit Wasser, so wird es unter Abscheidung von weifser hydratischer Molybdänsäure zersetzt.

Analyse.

Die Salze waren aus Lösungen erhalten, die die Komponenten Mo : CsCl im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 enthielten.

I. 0.7148 g Substanz lieferten 0.2048 g MoO_3 = 19.0% Mo.
   0.2780 g Substanz lieferten 0.2998 g AgCl = 26.6% Cl.
II. 0.3296 g Substanz lieferten 0.0926 g MoO_3 = 18.7% Mo.
   0.3296 g Substanz lieferten 0.2194 g Cs_2SO_4 = 48.9% Cs.
   0.7148 g Substanz lieferten 0.7755 g AgCl = 26.8% Cl.
III. 0.5607 g Substanz lieferten 0.1565 g MoO_3 = 18.6% Mo.
   0.5607 g Substanz lieferten 0.6125 g AgCl = 27.0% Cl.

Berechnet für $MoCl_4(OCs)_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
Mo 17.92 %	19.0	18.7	18.6 %
Cl 26.48 „	26.6	26.8	27.0 „
Cs 49.63 „	—	48.9	—
O 5.97 „	— a. d. Diff.	5.6	—
100.00 %		100.0 %	

b) Monocäsiumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OCs).H_2O$.

Grofse, vielflächige, gut ausgebildete, grünlichgelbe, hygroskopische Kristalle. Das in der Mutterlauge gelbgrüne Salz färbt sich während des Abtrocknens zwischen Filtrierpapier oberflächlich grün infolge teilweiser Reduktion des sechswertigen Molybdäns zu fünfwertigem. Diese geringfügige, oberflächliche Veränderung erleiden alle sauren Salze, daher rührt es auch, dafs aus ihnen beim Übergiefsen mit Wasser nicht rein weifse Molybdänsäure abgeschieden wird, sondern Spuren von Molybdänblau mitgebildet werden, die der Molybdänsäure das bläuliche Aussehen verleihen. Molybdänblau ist nach P. Klason[1] eine Verbindung von Molybdänpentoxyd mit viel Molybdänsäure ($Mo_2O_5.24MoO_3.24H_2O$).

Analyse.

Analyse I und II ergaben Salze, die aus Lösungen auskristallisierten, welche Mo : Cs im Verhältnis 4 : 1 enthielten; die Salze der Analyse III und IV kristallisierten aus Lösungen, die Mo : Cs im Verhältnis 8 : 1 und 12 : 1 enthielten, als erste Kristallisation.

I. 0.6838 g Substanz lieferten 0.2621 g MoO_3 = 25.5 % Mo und 0.3138 g Cs_2SO_4 = 33.7 % Cs.
0.4704 g Substanz lieferten 0.5220 g AgCl = 27.4 % Cl.

II. 0.4358 g Substanz lieferten 0.1686 g MoQ_3 = 25.8 % Mo und 0.4809 g AgCl = 27.3 % Cl und 0.2055 g Cs_2SO_4 = 34.6 % Cs.
0.5156 g Substanz lieferten 0.0264 g H_2O = 5.1 % H_2O.

III. 0.3300 g Substanz lieferten 0,3682 g AgCl = 27.7 % Cl.
0.8018 g Substanz lieferten 0.3030 g MoO_3 = 25.2 % Mo.

IV. 0.5901 g Substanz lieferten 0.2272 g MoO_3 = 25.7 % Mo und 0.6450 g AgCl = 27.0 % Cl.

[1] l. c.

Berechnet für $MoOCl_3(OCs).H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Mo 24.92 %	25.5	25.8	25.2	25.7 %
Cl 27.61 „	27.4	27.3	27.7	27.0 „
Cs 34.5 „	—	—	34.6	—
H_2O 4.67 „	—	—	5.1	—
O 8.3 „	—	—	a. d. Diff. 7.4 „	—
100.00 %			100.0 %	

c) Saures chloriertes Cäsiumtrimolybdänat,
$Mo_6O_{11}Cl_{14}.Cs_2O.22H_2O$.

Wetzsteinförmige Kristalle und flache, trapezförmige Prismen. Das Salz ist äufserst hygroskopisch und verhält sich im übrigen wie das vorhergehende.

Analyse.

Die Analyse I lieferte ein Salz, welches sich als zweite Kristallisation aus einer stark salzsauren Lösung ausschied, welche die Komponenten Mo : Cs im Verhältnis 4 : 1 enthielt. Analyse II und III ergaben Salze zweiter Kristallisation, deren Lösungen Mo : Cs im Verhältnis 8 : 1 enthielten. Analyse IV und V lieferten Kristallisationen aus Lösungen, die Mo : Cs im Verhältnis 12 : 1 enthielten.

I. 0.3994 g Substanz lieferten 0.1760 g MoO_3 = 29.4 % Mo und 0.4045 g AgCl = 25.0 % Cl.

II. 0.9318 g Substanz lieferten 0.4107 g MoO_3 = 29.4 % Mo.
0.2904 g Substanz lieferten 0.3044 g AgCl = 25,9 % Cl.
0.9318 g Substanz lieferten 0.1736 g Cs_2SO_4 = 13.7 % Cs.

III. 0.6580 g Substanz lieferten 0.2866 g MoO_3 = 29.1 % Mo.
0.3326 g Substanz lieferten 0.3530 g AgCl = 26.2 % Cl.

IV. 0.4815 g Substanz lieferten 0.2102 g MoO_3 = 29.1 % Mo und 0.0872 g Cs_2SO_4 = 13.3 % Cs.
0.2722 g Substanz lieferten 0.2848 g AgCl = 25.9 % Cl.

V. 0.6466 g Substanz lieferten 0.2861 g MoO_3 = 29.5 % Mo.
0.3751 g Substanz lieferten 0.3918 g AgCl = 25.8 % Cl.

Berechnet für $Mo_6O_{11}Cl_{14}.Cs_2O.22H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
Mo 29.9 %	29.4	29.4	29.1	29.1	29.5 %
Cl 25.77 „	25.0	25.9	26.2	25.9	25.8 „
Cs 13.79 „	—	13.7	—	13.3	—

3. Rubidiumsalze.

Bringt man die Komponenten in 20 % Salzsäure im Verhältnis on MoO_3 : RbCl wie 2 : 1 zusammen, so erhält man das Dirubidium-etrachlormolybdänat. Aus der stark salzsauren Lösung der Komponenten im Verhältnis 4 : 1 kristallisiert das Monorubidiumtrichlor-olybdänat. Auch aus sehr rubidiumarmen Mutterlaugen schied ich kein saures Salz aus.

a) Dirubidiumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(ORb)_2$.

Dieses Salz stellt sechseckige mehr oder weniger dicke, gutbe-renzte Tafeln vor. Im übrigen verhält es sich wie das entsprechende Cäsiumsalz.

Analyse.

Die Analyse I lieferte ein Salz, das aus Lösungen kristallisierte, welche die Komponenten MoO_3 : RbCl wie 2 : 1 in 20 % Salzsäure gelöst enthielten. Analyse II ergab die zweite Kristallisation obiger Lösung.

I. 0.2015 g Substanz lieferten 0.0645 g MoO_3 = 21.3 % Mo
und 0.1247 g Rb_2SO_4 = 39.6 % Rb.
0.2203 g Substanz lieferten 0.2823 g AgCl = 31.7 % Cl.
II. 0.3785 g Substanz lieferten 0.1220 g MoO_3 = 21.5 % Mo
und 0.2290 g Rb_2SO_4 = 38.7 % Rb.
0.2752 g Substanz lieferten 0.3525 g AgCl = 31.7 % Cl.

Berechnet für $MoCl_4(ORb)_2$:		Gefunden: I.	II.
Mo	21.79 %	21.3 %	21.5 %
Cl	32.19 „	31.7 „	31.7 „
Rb	38.77 „	39.6 „	38.7 „
O	7.25 „	a. d. Diff. 7.4 „	a. d. Diff. 8.1 „
	100.00 %	100.0 %	100.0 %

b) Monorubidiumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(ORb).H_2O$.

Analyse.

Dieses Salz bildet körnige Kristalle. Die Salze der ersten drei Analysen wurden aus Lösungen erhalten, die MoO_3 : RbCl im mol. Verhältnis 4 : 1 in stark salzsaurer Lösung enthielten. Salz IV kristallisierte aus einer Lösung, welche die Komponenten im Verhältnis 8 : 1 enthielt.

I. 0.3974 g Substanz lieferten 0.1720 g MoO_3 = 28.8 % Mo.
0.2142 g Substanz lieferten 0.2672 g AgCl = 30.9 „ Cl.
II. 0.3684 g Substanz lieferten 0.1600 g MoO_3 = 28.9 „ Mo.
III. 0.3566 g Substanz lieferten 0.1542 g MoO_3 = 28.8 „ Mo
und 0.1414 g Rb_2SO_4 = 25.5 „ Rb.
0.3116 g Substanz lieferten 0.4034 g AgCl = 32.0 „ Cl.
IV. 0.5607 g Substanz lieferten 0.2418 g MoO_3 = 28.7 „ Mo
und 0.6962 g AgCl = 30.7 „ Cl.

Berechnet für $MoOCl_3(ORb).H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Mo	28.42 %	28.8	28.9	28.8	28.7 %
Cl	31.49 „	30.9	—	32.0	30.7 „
Rb	25.29 „	—	—	25.5	—

4. Kaliumsalze.

Man bringt die Lösung des Debrayschen Chlorids in konzentrierter Salzsäure mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Chlorkalium im molekularen Verhältnis MoO_3 : KCl wie 1 : 1 zusammen und stellt über Schwefelsäure. In dem Maſs, als die Lösung wasserärmer und infolgedessen salzsäurereicher wird, scheiden sich in der ersten Zeit Würfel von Chlorkalium aus, das abgesaugt wird. Hierauf kristallisiert das Dikaliumtetrachlormolybdänat aus. Ist hierdurch die Lösung genügend kaliarm geworden, dann kristallisiert das nächst saure Salz, Monokaliumtrichlormolybdänat und schlieſslich, wenn die Menge das Kaliums dadurch noch mehr reduziert wurde, das saure, chlorierte Kaliumtrimolybdänat. Will man die beiden letzteren Salze direkt darstellen, so geht man von einer Lösung aus, welche die Komponenten in einem Verhältnis von 3 : 1 enthält. Die erste Kristallisation ist dann Monokaliumtrichlormolybdänat, die späteren chloriertes Kaliumtrimolybdänat.

a) Dikaliumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OK)_2.2H_2O$.

Sehr gut ausgebildete, länglich sechseckige Tafeln von grünlichgelber Farbe. Das Salz wurde für beide Analysen in der oben angegebenen Weise dargestellt.

Analyse.

I. 0.5178 g Substanz lieferten 0.1990 g MoO_3 = 25.6 % Mo
und 0.2485 g K_2SO_4 = 21.5 % K.
0.3873 g Substanz lieferten 0.5649 g AgCl = 36.1 % Cl.

II. 0.5276 g Substanz lieferten 0.7769 g AgCl $= 36.4\,\%$ Cl
und 0.2533 g $K_2SO_4 = 21.6\,\%$ K.

Berechnet für $MoCl_4(OK)_2.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	24.99 %	25.6	—
Cl	36.92 „	36.1	36.4 %
K	20.38 „	21.5	21.6 „

b) Monokaliumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OK).H_2O$.
Sechsseitige, längliche, gutbegrenzte Tafeln.

Das Salz kristallisierte aus einer salzsauren Lösung, die MoO_3 : KCl im molekularen Verhältnis 3 : 1 enthielt.

Analyse.

0.4440 g Substanz lieferten 0.2122 g $MoO_3 = 31.9\,\%$ MoO_3
und 0.1200 g $K_2SO_4 = 12.1\,\%$ K.
0.3934 g Substanz lieferten 0.5728 g AgCl $= 36.0\,\%$ Cl.

Ber. f. $MoOCl_3OK.H_2O$:		Gefunden:
Mo	32.93 %	31.9 %
Cl	36.49 „	36.0 „
K	13.43 „	12.1 „

c) Saures chloriertes Kaliumtrimolybdänat, $Mo_6O_{11}Cl_{14}.K_2O.6H_2O$.

Das Salz stellt flache, gut begrenzte, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Prismen dar.

Analyse.

Die Analysen I, II und III ergaben Salze, die als 3te, 4te und 5te Kristallisation aus Lösungen kristallisierten, die MoO_3 : KCl im Verhältnis 3 : 1 enthielten und stark salzsauer waren.

I. 0.5806 g Substanz lieferten 0.3494 g $MoO_3 = 40.1\,\%$ Mo.
0.4226 g Substanz lieferten 0.5643 g AgCl $= 33.0\,\%$ Cl[1].
0.5916 g Substanz lieferten 0.0658 g $K_2SO_4 = 5.0\,\%$ K.

[1] Die Chlorwerte sind durchweg zu niedrig. Dies rührt daher, dafs das Salz schon durch die Feuchtigkeit der Luft oberflächlich zersetzt wird.

II. 0.3414 g Substanz lieferten 0.2059 g MoO_3 = 40.2 % Mo
und 0.0405 g K_2SO_4 = 5.3 % K.
0.4642 g Substanz lieferten 0.6186 g AgCl = 33.0 % Cl.
III. 0.4920 g Substanz lieferten 0.2935 g MoO_3 = 39.8 % Mo
und 0.0664 g K_2SO_4 = 6.1 % K.
0.6217 g Substanz lieferten 0.8346 g AgCl = 33.2 % Cl.

Berechnet für		Gefunden:		
$Mo_6O_{11}Cl_{14}.K_2O.6H_2O$:		I.	II.	III.
Mo	39.73 %	40.1	40.2	39.8 %
Cl	34.24 „	33.0	33.0	33.2 „
K	5.4 „	5.0	5.3	6.1 „ .

5. Diammoniumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(ONH_4)_2.2H_2O$.

Man erhält dieses Salz aus einer Lösung des Debrayschen Chlorids in starker Salzsäure, welche mit Chlorammonium gesättigt ist. Es bildet sehr gut kristallisierte, länglich sechsseitige Tafeln.

Analyse.

0.4320 g Substanz lieferten 0.1875 g MoO_3 = 28.9 % Mo
und 0.7100 g AgCl = 40.6 % Cl.
0.2144 g verbrauchten 12.4 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure = 8.2 % N.

Ber. f. $MoCl_4(ONH_4)_2.2H_2O$:		Gefunden:
Mo	28.07 %	28.9 %
Cl	41.46 „	40.6 „
N	8.21 „	8.2 „

6. Chinolinsalze.

Vom Chinolin erhielten wir zwei Salze, das Dichinolintetrachlormolybdänat und das Monochinolintrichlormolybdänat. Zur Darstellung des ersteren Salzes wird die Lösung des Debrayschen Chlorids in verdünnter Salzsäure mit der des Chinolins in verdünnter Salzsäure zusammengebracht im mol. Verhältnis von Mo: Chinolin wie 1 : 4. Findet hierbei sogleich die Abscheidung eines Salzes statt, so erwärmt man bis zur vollständigen Lösung, da solche Ausscheidungen Gemenge beider Salze zu sein pflegen. Kristallisiert man das Dichinolinsalz aus starker Salzsäure um, so erhält man das Monochinolintrichlormolybdänat. Dieses wird auch direkt erhalten aus Lösungen der Komponenten in starker Salzsäure im

Verhältnis von Mo: Chinolin 1 : 1 bis 6 : 1. Dieses Salz und das entsprechende Pyridinsalz sind die einzigen Chlormolybdänate, die sich aus Salzsäure umkristallisieren lassen.

a) Dichinolintetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OH)_2 . 2 Chinolin . 9 H_2O$.

Dieses Salz stellt gelbliche Tafeln von rhombischem Umriſs dar und ist ziemlich luftbeständig. Die Salze beider Analysen wurden aus schwach salzsauren Lösungen gewonnen, die Mo: Chin. wie 1 : 4 enthielten.

Analyse.

I. 0.3564 g Substanz lieferten 0.0737 g MoO_3 = 13.8 % Mo.
0.3084 g Substanz lieferten 0.2497 g AgCl = 20.0 % Cl.
0.2213 g Substanz lieferten 8.2 ccm N
bei 23° und 719 mm = 4.0 % N.
II. 0.2912 g Substanz lieferten 0.0625 g MoO_3 = 14.3 % Mo
und 0.2400 g AgCl = 20.4 % Cl.

Berechnet für		Gefunden:	
$MoCl_4(OH)_2 . 2 Chinol. 9 H_2O$:		I.	II.
Mo	13.87 %	13.8	14.3 %
Cl	20.49 „	20.0	20.4 „
N	4.06 „	4.0	

b) Monochinolintrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OH) . Chinolin . 2 H_2O$.

Das Salz bildet farblose Blättchen, aus konzentrierter Salzsäure umkristallisiert, farblose Nadeln.

Analyse.

Die Analysen I und II lieferten Salze, die aus stark salzsauren Lösungen kristallisiert waren, welche die Komponenten Mo und Chinolin im Verhältnis 4 : 1 enthielten. Die Analyse III ergab ein Salz, das durch Umkristallisieren von Dichinolintetrachlormolybdänat aus Salzsäure dargestellt wurde. Die Resultate der Analyse IV und V ergaben Kristallisationen, deren Lösungen die Komponenten Mo : Chin. wie 6 : 1 enthielten.

I. 0.3440 g Substanz lieferten 0.1235 g MoO_3 = 23.9 % Mo.
0.355 g Substanz lieferten 0.3825 g AgCl = 26.6 % Cl.
0.2782 g Substanz lieferten 9 ccm N bei
17° und 732 mm = 3.7 % N.

II. 0.5476 g Substanz lieferten 0.1958 g MoO_3 = 23.8 % Mo
und 0.5871 g AgCl = 26.5 % Cl.
III. 0.2700 g Substanz lieferten 0.0970 g MoO_3 = 23.9 % Mo.
IV. 0.4359 g Substanz lieferten 0.1554 g MoO_3 = 23.8 % Mo
und 0.4632 g AgCl = 26.3 % Cl.
V. 0.3137 g Substanz lieferten 10 ccm N bei
21° und 732 mm = 3.6 % N.

Berechnet für		Gefunden:				
$MoOCl_3(OH).Chinol.2H_2O$:		I.	II.	III.	IV.	V.
Mo	23.96 %	23.9	23.8	23.9	23.8	—
Cl	26.56 „	26.6	26.5	—	26.3	—
N	3.51 „	3.7	—	—	—	3.6 %.

7. Pyridinsalze.

Die erhaltenen vier Salze sind:

Dipyridintetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OH)_2.2Py.2H_2O$. Monopyridintrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OH).Py.2H_2O$. Saures chloriertes Pyridintrimolybdänat, $Mo_3O_5Cl_7(OH).Py.10H_2O$. Saures chloriertes Pyridinnonomolybdänat, $Mo_9O_{17}Cl_{18}(OH)_2.Py.5H_2O$.

Man erhält das erste Salz wie das entsprechende Chinolinsalz bei überschüssigem Pyridin (Mo : Py = 1 : 4) und Lösen der Komponenten in 10 bis 20%iger Salzsäure. Durch Umkristallisieren dieses Salzes aus starker Salzsäure erhält man das zweite, ebenso aus Lösungen der Komponenten im Verhältnis 1 : 1 bis 8 : 1 (Mo : Py) in starker Salzsäure bei Zimmertemperatur. Aus stark salzsauren Lösungen der Komponenten im Verhältnis von Mo : Py wie 12 : 1 scheidet sich bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure das gechlorte Trimolybdänat aus, ebenso als zweite Kristallisation aus einer Lösung 8 : 1. Stellt man die stark salzsaure Lösung 12 : 1 über Schwefelsäure kalt, dann erhält man das chlorirte Nonomolybdänat. Von sich zuweilen ausscheidender Trichlormolybdänsäure befreit man es durch mäfsiges Erwärmen, wie oben beim Cäsiumsalz angegeben.

a) Dipyridintetrachlormolybdänat.

Weifse, kaum hygroskopische Blättchen. Dargestellt wurde es genau wie das entsprechende Chinolinsalz.

Analyse.

I. 0.5455 g Substanz lieferten 0.1679 g MoO_3 = 20.5 % Mo und 0.6652 g AgCl = 30.2 % Cl.
0.2176 g Substanz lieferten 11.6 ccm N bei 20° und 739 mm = 6.0 % N.

II. 0.6214 g Substanz lieferten 0.1942 g MoO_3 = 20.8 % Mo und 0.7700 g AgCl = 30.6 % Cl.

Berechnet für $MoCl_4(OH)_2.2Py.2H_2O$:	Gefunden I.	Gefunden II.
Mo 20.70 %	20.5	20.8 %
Cl 30.58 „	30.2	30.6 „
N 6.05 „	6,0	—

b) Monopyridintrichlormolybdänat.

Farblose Blättchen, beim Umkristallisieren aus Salzsäure nadelförmig.

Analyse:

Die Resultate der Analyse I und II ergaben Kristallisationen, deren Lösungen die Komponenten (Mo : Py) wie 4 : 1 enthielten. Die Analyse III ergab ein Monopyridinsalz, das durch Umkristallisieren des Dipyridintetrachlormolybdänats aus konzentrierter Salzsäure erhalten wurde.

I. 0.4874 g Substanz lieferten 0.2038 g MoO_3 = 27.9 % Mo.
0.4850 g Substanz lieferten 0.5878 g AgCl = 30.0 % Cl.
0.2570 g Substanz lieferten 9.2 ccm N bei 15° und 724 mm = 4.0° N.

II. 0.4348 g Substanz lieferten 0.1784 g MoO_3 = 27.4 % Mo und 0.5352 g AgCl = 30.4 % Cl.

III. 0.4354 g Substanz lieferten 0.184 g MoO_3 = 28.2 % Mo.
0.3568 g Substanz lieferten 0.4318 g AgCl = 29.2 % Cl.

Berechnet für $MoOCl_3(OH).Py.2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
Mo 27.39 %	27.9	27.4	28.2 %
Cl 30.35 „	30.0	30.4	29.2 „
N 4.01 „	4.0	—	—

c) Saures chloriertes Pyridintrimolybdänat.

Dieses Salz stellt flache, hygroskopische Prismen dar, welche zunächst farblos sind, aber rasch durch oberflächliche Reduktion blau werden.

Analyse.

Analyse I ergab die zweite Kristallisation einer Lösung, die Mo:Py im Verhältnis 8:1 enthielt, Analyse II die erste Kristallisation einer Lösung, welche die Komponenten Mo:Py wie 12:1 enthielt und bei Zimmertemperatur stand.

I. 0.4217 g Substanz lieferten 0.2012 g MoO_3 = 31.8 % Mo und 0.4674 g AgCl = 27.4 % Cl.
II. 0.5942 g Substanz lieferten 0.2907 g MoO_3 = 32.6 % Mo.
0.5850 g „ „ 0.6374 g AgCl = 27.0 % Cl.
0.2340 g „ „ 3.9 ccm N bei 18° und 720 mm = 1.8 % N.

Berechnet für $Mo_3O_5Cl_7(OH)Py.10H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Mo 32.27 %	31.8	32.6 %
Cl 27.81 „	27.4	27.0 „
N 1.57 „	—	1.8 „

d) Chloriertes Pyridinnonomolybdänat.

Dieses Salz bildet vier- und sechsseitige, meist gerade abgeschnittene Prismen und ist äufserst hygroskopisch. Dasselbe löst sich im Gegensatz zu allen anderen Salzen in Wasser wie die Säure klar.

Analyse.

Die Analyse I und II ergaben Salze, die aus Lösungen als erste und zweite Kristallisation sich bildeten, welche stark salzsauer in der Kälte standen und Mo:Py im Verhältnis 12:1 enthielten.

I. 0.4592 g Substanz lieferten 0.3020 g MoO_3 = 43.8 % Mo.
0.4312 g Substanz lieferten 0.5548 g AgCl = 31.8 % Cl.
0.6190 g Substanz lieferten 4.7 ccm N bei 19° und 718 mm = 0.84 % N.
II. 0.4290 g Substanz lieferten 0.2815 g MoO_3 = 43.7 % Mo.
0.5063 g Substanz lieferten 0.6610 g AgCl = 32.3 % Cl.

Berechnet für $Mo_9O_{17}Cl_{18}(OH)_2.Py.5H_2O$:	Gefunden I.	II.
Mo 43.70%	43.8	43.7%
Cl 32.28 „	31.8	32.3 „
N 0.71 „	0.84	—

Die gefundenen Werte für Molybdän, Chlor und Stickstoff stimmen am besten für ein Salz der obigen Formel; indessen würden sie auch für ein Salz mit 8 Molybdänatomen von der Formel $Mo_8Cl_{16}O_{15}(OH)_2.Py.4H_2O$ zutreffend sein, welches verlangt: 43.63% Mo, 32.22% Cl und 0.796% N. Auch für ein Salz mit 7 Molybdänatomen würden die Werte noch genügen; berechnet für ein Salz der Formel $Mo_7Cl_{14}O_{13}(OH)_2.Py.3H_2O$: 43.54% Mo; 32.16% Cl; 0.91% N.

Die letztere Formel halten wir für unwahrscheinlich, da dann der Stickstoff zu niedrig gefunden worden wäre, was gewöhnlich nicht der Fall ist.

Wir haben uns für das Salz mit 9 Molybdänatomen entschieden, weil es sich einmal der Analyse am besten anpasst, und dann, weil es nach dieser Auffassung ein Multiplum der häufig beobachteten[1] Trimolybdänate wäre (siehe oben die chlorierten Trimolybdänate). In den andern von uns beobachteten sauren Molybdänaten, nämlich den Trichlormolybdänaten und den Heptachlortrimolybdänaten, war die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt. In dem Nonomolybdänat haben wir sie als noch vorhanden angenommen. Würde man sie auch in diesem Salz durch Chlor ersetzt denken, so würde eine Verbindung der Formel $Mo_9Cl_{19}O_{17}(OH).Py.4H_2O$ zustande kommen, welche zwar für Molybdän und Stickstoff dieselben Werte, für Chlor aber 33.29% verlangen würde, während nur 31.8% und 32.3% Chlor gefunden wurden. Aus diesem Grund wählten wir für das Salz die obige Formel.

II. Brommolybdänate.

Es wurde bereits oben Seite 85 bemerkt, daſs sich aus dem beim Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid im Bromwasserstoffstrom entstehenden Bromidgemenge durch Lösen in Bromwasserstoffsäure und Erwärmen mit Brom eine Lösung herstellen läſst, die das Molybdän ausschlieſslich in sechswertiger Form enthält. Fügt man

[1] Siehe z. B. Klason l. c., S. 155.

zu dieser Lösung bromwasserstoffsaures Chinolin im molekularen Verhältnis von Molybdän zu Chinolin wie 3 : 1 resp. 4 : 1 und erwärmt mäfsig, um etwa gebildetes Perbromid (das beim Vorhandensein auch kleiner Mengen Brom entstünde) zu zerstören, so erhält man beim Abkühlen das Monochinolintribrommolybdänat. Schwieriger ist die Darstellung des Pyridinsalzes. Bei ihm gelingt es durch blofses Erwärmen nicht, etwa gebildetes Perbromid ganz zu beseitigen. Vertreibt man jedoch vor dem Pyridinzusatz das Brom aus der bromwasserstoffsauren Lösung vollständig, so tritt hierbei teilweise Reduktion des sechswertigen Molybdäns zu fünfwertigem ein. Setzt man zu einer derartigen Lösung Pyridinbromhydrat, so erhält man Salzgemenge gelbgrüner Farbe, die neben viel sechswertigem Molybdän auch (wenig) fünfwertiges enthalten. Dies geht daraus hervor, dafs sich die Körper durch Wasser unter Abscheidung von viel Molybdänblau zersetzen. Um also das Pyridinsalz rein zu erhalten, mufs einerseits ein Punkt gefunden werden, in dem die Lösung kein Brom, andererseits aber auch kein fünfwertiges Molybdän enthält. Fügt man zu einer derartigen Lösung, die nicht über 20 % Bromwasserstoff enthalten darf, zwei bis drei Moleküle Pyridinbromhydrat auf ein Molekül Molybdänsäure, so erhält man das Dipyridintetrabrommolybdänat. Um seine Abscheidung zu erleichtern, kann nach dem völligen Abkühlen etwa 40 % Bromwasserstoff zugegeben werden.

Bei Versuchen, eine bromierte Molybdänsäure dadurch darzustellen, dafs wir die konzentrierte Lösung des Bromidgemenges in etwa 40 % Bromwasserstoffsäure mit viel überschüssigem Brom versetzten, erhielten wir lediglich die tetrabrommolybdänige Säure, also eine Verbindung, die sich, wie oben angegeben, vom fünfwertigen Molybdän ableitet. Ebenso schlugen Versuche fehl, die darauf ausgingen, andere bromierte Molybdänate darzustellen. Fügt man nämlich zu den bromhaltigen bromwasserstoffsauren Lösungen Alkalibromide, so scheidet sich zunächst Alkaliperbromid aus und dann, wenn das Brom gröfstenteils beseitigt ist, kristallisieren Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns aus (siehe unten S. 126). Fügten wir Bromide solcher Basen hinzu, die kein Perbromid bilden, z. B. Lithiumbromid, Magnesiumbromid, Calciumbromid, so erhielten wir ebenfalls keine bromierten Molybdänate, sondern bromierte Molybdänite. Wir beobachteten zwar gelegentlich (namentlich beim Rubidiumbromid) dunkelgefärbte Abscheidungen, welche sechswertiges Molybdän, aber nie frei von fünfwertigem, enthielten, was daraus hervorgeht, dafs sie durch Wasser unter Abscheidung von Molybdän-

blau zersetzt wurden. Wir erklären uns die Kristallisation von Derivaten des fünfwertigen Molybdäns daraus, daſs in konzentrierten bromwasserstoffsauren Lösungen selbst bei Gegenwart von Brom neben sechswertigem auch fünfwertiges Molybdän vorhanden ist. Da nun die Salze der bromierten molybdänigen Säure in Bromwasserstoff schwer löslich sind, erfolgt deren Ausscheidung. Die bromierten Molybdänate müssen unter diesen Verhältnissen offenbar zu leicht löslich sein, um sich abscheiden zu können.

1. Monochinolintribrommolybdänat, $MoOBr_3(OH)$.Chinolin.$2H_2O$.

Die Darstellung des Salzes ist bereits oben angegeben. Es stellt gelblichweiſse Blättchen dar, die in ihrem Verhalten der entsprechenden Chlorverbindung gleichen.

Analyse.

I. 0.7681 g Substanz lieferten 0.1910 g MoO_3 = 16.6 % Mo und 0.8128 g AgBr = 45.0 % Br.

0.2976 g Substanz lieferten 6.8 ccm N bei 18° und 727 mm = 2.6 % N.

II. 0.3324 g Substanz lieferten 0.0877 g MoO_3 = 17.6 % Mo und 0.351 g AgBr = 44.9 % Br.

0.2880 g Substanz lieferten 6.8 ccm N bei 7° und 732 mm = 2.8 % N.

Berechnet für		Gefunden:	
$MoOBr_3OH$.Chinol.$2H_2O$:		I.	II.
Mo	17.98 %	16.6	17.6 %
Br	44.93 „	45.0	44.9 „
N	2.60 „	2.6	2.8 „

2. Dipyridintetrabrommolybdänat, $MoBr_4(OH)_2$.2 Pyridin.$2H_2O$.

Gelbe, flache Prismen. Auch die Darstellung dieses Salzes ist oben angegeben.

Analyse.

0.2987 g Substanz lieferten 0.0640 g MoO_3 = 14.3 % Mo und 0.3538 g AgBr = 50.4 % Br.

0.3006 g Substanz lieferten 12.5 ccm N bei 12° und 739 mm = 4.8 % N.

Ber. für $MoBr_4(OH)_2$.2 Pyr.$2H_2O$:		Gefunden:
Mo	14.91 %	14.3 %
Br	49.67 „	50.4 „
N	4.36 „	4.8 „

III. Bromierte molybdänige Säuren und bromierte Molybdänite.

Wir hatten, wie im obigen ausgeführt, bei Versuchen, bromierte Molybdänate darzustellen, die Ausscheidung bromierter Molybdänite beobachtet. Um diese in guter Ausbeute darzustellen, verfuhren wir folgendermafsen: Von dem oben erwähnten Bromidgemenge stellten wir eine konzentrierte Lösung in 40 % iger Bromwasserstoffsäure her und erwärmten dieselbe, bis sich kein Brom mehr verflüchtigte. Mit dieser Lösung stellten wir sämtliche Brommolybdänite dar. Sie lieferte beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure direkt die tetrabrommolybdänige Säure. Läfst man sie bei etwa 30° über Natronkalk stehen, so verliert sie einen Teil ihres Bromwasserstoffs und allmählich scheidet sich die dibrommolybdänige Säure aus.

Den Nachweifs, dafs hier wirklich Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns vorliegen, führten wir folgendermafsen: Wir lösten den betreffenden Körper in ausgekochter etwa 10 % iger Schwefelsäure, fügten Silberkarbonat in mäfsigem Überschufs hinzu, um die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Kaliumpermanganat zu verhindern und titrierten mit einer Lösung des letzteren. Es zeigte sich, dafs für ein Atom Molybdän in den Verbindungen genau ein halbes Atom Sauerstoff zur Überführung des Molybdäns in Molybdänsäure nötig war. Diese Titration ist sehr geeignet zur Bestimmung von fünfwertigem Molybdän; die auf diese Weise erhaltenen Werte für Molybdän stimmen mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen ausgezeichnet überein (siehe unten z. B. beim Ammonium-, Lithium- und Pyridinsalz).

1. Dibrommolybdänige Säure, $MoBr_2O(OH).1^1/_2H_2O$.

Sie stellt dunkelbraune, flache, äufserst hygroskopische Prismen dar; die wässerige Lösung ist braun, aus ihr fällt Ammoniak rotbraunes, hydratisches Molybdänpentoxyd.

Analyse.

Das Molybdän wurde in den Bromiden durch polysulfidhaltiges Schwefelammon in Sulfomolybdänat verwandelt und dann weiter verfahren, wie bei der Analyse der Chloride.

I. 0.9384 g Substanz lieferten 0.4277 g MoO_3 = 30.4 % Mo.
0.6412 g Substanz lieferten 0.7544 g AgBr = 50.1 % Br.

II. 0.8162 g Substanz lieferten 0.3744 g MoO_3 = 30.6 % Mo und 0.9858 g AgBr = 51.4 % Br.

Berechnet für: $MoBr_2O(OH).1^1/_2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	30.39 %	30.4	30.6 %
Br	50.62 „	50.1	51.4 „

2. Tetrabrommolybdänige Säure, $MoBr_4(OH).2H_2O$.

Grüne, äufserst hygroskopische, nadelförmige Kristalle, welche an der Luft rauchen. Sie werden an der Luft durch den in ihr enthaltenen Wasserdampf an der Oberfläche rasch zersetzt.

Analyse.

I. 0.5525 g Substanz lieferten 0.1682 g MoO_3 = 20.3 % Mo und 0.8447 g AgBr = 65.3 % Br.

II. 1.180 g Substanz lieferten 0.374 g MoO_3 = 21.1 % Mo.
0.7804 g Substanz lieferten 1.191 g AgBr = 64.9 % Br.

Berechnet für $MoBr_4(OH).2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	20.47 %	20.3	21.1 %
Br	68.21 „	65.3 [1]	64.9 „ [1]

3. Dicäsiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{pmatrix}Br_2Cs\\OCs\end{pmatrix}$.

Man bringt die Komponenten im Verhältnis von Molybdän zu Cäsium wie 2 : 1 in schwach oder stark bromwasserstoffsaurer Lösung zusammen und läfst über Schwefelsäure kristallisieren. Das Salz stellt im auffallenden Licht schwarz glänzende, im durchfallenden dunkel granatrote, oktaëdrische Kristalle dar.

Analyse.

Das Salz der Analyse I kristallisierte aus bromhaltiger Lösung, das der Analyse II aus bromfreier; beide Lösungen waren stark bromwasserstoffsauer.

[1] Diese zu niedrigen Bromwerte schreiben wir einer Beimischung von dibrommolybdäniger Säure zu.

I. 0.4111 g Substanz lieferten 0.0774 g MoO_3 = 12.5 % Mo und 0.4900 g AgBr = 50.7 % Br und 0.1916 g Cs_2SO_4 = 34.2 % Cs

II. 0.2488 g Substanz lieferten 0.2986 g AgBr = 51.1 % Br und 0.1160 g Cs_2SO_4 = 34.2 % Cs.

Berechnet für $MoBr_3\begin{pmatrix}Br_2Cs\\OCs\end{pmatrix}$:		Gefunden: I.	II.
Mo	12.37 %	12.5	— %
Br	51.41 „	50.7	51.1 „
Cs	34.17 „	34.2	34.2 „

4. Dirubidiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{pmatrix}Br_2Rb\\ORb\end{pmatrix}$.

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen aus, die die Komponenten Mo : Rb im Verhältnis 1 : 1 bis 4 : 1 bei Gegenwart schwacher oder starker Bromwasserstoffsäure enthalten. Es bildet rhombische Pyramiden mit Basis und ist im durchfallenden Licht eigentümlicherweise teils dunkelrot, teils gelbgrün.

Analyse.

Analyse I lieferte ein rotes Salz, das aus einer stark bromwasserstoffsauren Lösung kristallisierte, welche die Komponenten Mo : RbBr wie 2 : 1 enthielt. Die schwach bromwasserstoffsaure Lösung des roten Salzes der Analyse II enthielt Mo : RbBr im Verhältnis 4 : 1; die stark bromwasserstoffsaure des roten Salzes der Analyse III wie 1 : 1. Das rote Salz der Analyse IV ergab eine schwach bromwasserstoffsaure Lösung, die Mo : RbBr im Verhältnis 4 : 1 enthielt. Analyse V lieferte eine schwach bromwasserstoffsaure Lösung von Mo : RbBr im Verhältnis 1 : 1. Die Salze der Analysen VI und VII waren unter denselben Bedingungen und Mischungsverhältnissen kristallisiert, jedoch waren sie gelbgrün gefärbt.

I. 1.0655 g Substanz lieferten 0.2264 g MoO_3 = 14.2 % Mo
und 1.4590 g AgBr = 58.3 % Br.

II. 0.6837 g Substanz lieferten 0.1453 g MoO_3 = 14.2 % Mo
und 0.9446 g AgBr = 58.8 % Br
und 0.2750 g Rb_2SO_4 = 25.7 % Rb.

III. 0.5214 g Substanz lieferten 0.1082 g MoO_3 = 13.8 % Mo
und 0.1960 g Rb_2SO_4 = 24.1 % Rb.

0.5890 g Substanz lieferten 0.8128 g AgBr = 58.7 % Br.

IV. 0.4086 g Substanz lieferten 0.0856 g MoO_3 = 14.0 % Mo.
0.6354 g Substanz lieferten 0.8818 g AgBr = 59.1 % Br.
V. 0.6953 g Substanz lieferten 0.1470 g MoO_3 = 14.1 % Mo.
0.4920 g Substanz lieferten 0.6780 g AgBr = 58.6 % Br.
VI. 0.4546 g Substanz lieferten 0.0944 g MoO_3 = 13.8 % Mo.
0.2308 g Substanz lieferten 0.3145 g AgBr = 58.0 % Br.
VII. 0.3059 g Substanz lieferten 0.0648 g MoO_3 = 14.1 % Mo.
0.1311 g Substanz lieferten 0.1794 g AgBr = 58.2 % Br.

Berechnet für $MoBr_3 \frac{(Br_2Rb)}{(ORb)}$:

Mo	14.06 %
Br	58.57 „
Rb	25.03 „ .

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Mo	14.2 %	14.2	13.8	14.0	14.1	13.8	14.1 %
Br	58.3 „	58.8	58.7	59.1	58.6	58.0	58.2 „
Rb	—	25.7	24.1	—	—	—	—

5. **Kaliumsalze.**

Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnis Mo 2 zu K 1 enthalten, liefern das Dikaliumpentabrommolybdänit, solche die Mo und K wie 4 : 1 enthalten, liefern das Monokaliumtetrabrommolybdänit.

a) Dikaliumpentabrommolybdänit, $MoBr_3 \frac{(Br_2K)}{(OK)}$.

Es stellt im auffallenden Licht schwarze, im durchfallenden Licht dunkelrote, grofse, vielflächige Kristalle (hexagonale Säulen mit Rhomboëder?) dar.

Analyse.

0.5343 g Substanz lieferten 0.1264 g MoO_3 = 15.8 % Mo
und 0.1454 g K_2SO_4 = 12.2 % K.
0.4070 g Substanz lieferten 0.6450 g AgBr = 67.4 % Br.

	Berechnet für $MoBr_3 \frac{(Br_2K)}{(OK)}$:	Gefunden:
Mo	16.27 %	15.8 %
Br	67.75 „	67.4 „
K	13.27 „	12.2 „

b) Monokaliumtetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OK).2H_2O$.

Sehr schöne, olivengrüne, mehrseitige Säulen.

Die Salze beider Analysen kristallisierten aus stark bromwasserstoffsauren Lösungen aus, die Mo : KBr im Verhältnis 4 : 1 enthielten.

Analyse.

I. 0.6012 g Substanz lieferten 0.1698 g MoO_3 = 18.8 % Mo
und 0.8974 g AgBr = 63.5 % Br.

II. 0.2907 g Substanz lieferten 0.0839 g MoO_3 = 19.2 % Mo
und 0.0452 g K_2SO_4 = 7.0 % K.

Berechnet für $MoBr_4OK.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	18.94 %	18.8	19.2 %
Br	63.08 „	63.5	—
K	7.72 „	—	7.0 %.

6. **Diammoniumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{matrix}(Br_2NH_4)\\(ONH_4)\end{matrix}$.**

Bringt man die Komponenten in stark bromwasserstoffsaurer Lösung zusammen, so erhält man dieses Salz. Es bildet rotbraune, octaëdrische, gut ausgebildete Kristalle.

In dieser Verbindung wurde die Oxydationsstufe des Molybdäns bestimmt (siehe oben Seite 106).

Analyse.

Das Salz der Analyse I war aus einer Lösung kristallisiert, die Mo : NH_4Br im Verhältnis 2 : 1 enthielt.

Die Lösung des Salzes der Analyse II enthielt Mo : NH_4Br wie 3 : 1; die der Analyse III endlich wie 4 : 1.

I. 0.2300 g Substanz lieferten 0.1155 g MoO_3 = 17.3 % Mo.
0.3640 g Substanz verbrauchten 12.9 ccm $^1/_{10}$ n. HCl = 5.2 % N.

II. 0.5147 g Substanz lieferten 0.1332 g MoO_3 = 17.3 % Mo
und 0.8734 g AgBr = 72.2 % Br.
0.3348 g Substanz verbrauchten 12.7 ccm $^1/_{10}$ n. HCl = 5.3 % N.

III. 0.4923 g Substanz lieferten 0.1298 g MoO_3 = 17.7 % Mo
und 0.8460 g AgBr = 73.1 % Br.
0.6342 g Substanz verbrauchten 22.5 ccm $^1/_{10}$ n. HCl = 5.0 % N.

Berechnet für $MoBr_3\frac{(Br_2NH_4)}{(ONH_4)}$:		Gefunden: I.	II.	III.
Mo	17.52 %	17.3 %	17.3 %	17.7 %
Br	72.97 „	—	72.2 „	73.1 „
N	5.13 „	5.2 „	—	5.3 „

Von dem Salz der Analyse III wurde eine Oxydationsstufenbestimmung ausgeführt.

0.2756 g Substanz verbrauchten 15 ccm einer $KMnO_4$-Lösung, von der 1 ccm 0.000272 g O lieferte und daher 0.003264 g fünfwertigem Mo entsprach = 17.8 % Mo.

7. Monolithiumtetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OLi).4H_2O$.

Das Salz erhält man aus stark bromwasserstoffsauren Lösungen, welche die Komponenten Mo und Li im Verhältnis 4 : 1 (Analyse I und II), sowie im Verhältnis 2 : 1 (Analyse III) enthielten.

Es bildet dunkelrote, im auffallenden Licht schwarze, äufserst hygroskopische Nadeln. In dem Salz der Analyse III wurde das fünfwertige Molybdän noch durch Titration bestimmt.

Analyse.

I. 0.5309 g Substanz lieferten 0.1532 g MoO_3 = 19.2 % Mo
und 0.7800 g AgBr = 62.5 % Br
und 0.0708 g Li_2SO_4 = 1.7 % Li.

II. 0.4693 g Substanz lieferten 0.1350 g MoO_3 = 19.2 % Mo.
0.3605 g Substanz lieferten 0.5278 g AgBr = 62.3 % Br.
0.4693 g Substanz lieferten 0.0472 g Li_2SO_4 = 1.3 % Li.

III. 0.9974 g Substanz lieferten 0.2853 g MoO_3 = 19.1 % Mo
und 0.1078 g Li_2SO_4 = 1.4 % Li.

Berechnet für $MoBr_4(OLi).4H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
Mo	18.80 %	19.2 %	19.2 %	19.1 %
Br	62.60 „	62.5 „	62.3 „	—
Li	1.38 „	1.7 „	1.3 „	1.4 „

0.4742 g Substanz verbrauchten 33.5 ccm $KMnO_4$-Lösung, von der 1 ccm 0.003264 g Mo entsprach (s. oben) = 19.0 % Mo.

8. Magnesiumpentabrommolybdänit, $MgBr_3 \begin{pmatrix} Br_2Mg/_2 \\ OMg/_2 \end{pmatrix} \cdot 7 H_2O$.

Aus stark bromwasserstoffsauren Lösungen der Komponenten im Verhältnis 2 Mo : 1 $MgBr_2$ erhält man dieses Salz in Form von olivengrünen, octaëdrischen Kristallen oder sechsseitigen Säulen mit aufgesetzter Pyramide.

Analyse.

I. 0.3856 g Substanz lieferten 0.0842 g MoO_3 = 14.6 % Mo
und 0.0647 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.7 % Mg
und 0.5388 g AgBr = 59.5 % Br.
II. 0.8453 g Substanz lieferten 0.1850 g MoO_3 = 14.6 % Mo
und 0.1465 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.8 % Mg.
0.4137 g Substanz lieferten 0.5836 g AgBr = 60.0 % Br.

Berechnet für $MoBr_3 \begin{pmatrix} B_2Mg/_2 \\ OMg/_2 \end{pmatrix} \cdot 7 H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	14.50 %	14.6 %	14.6 %
Br	60.36 „	59.5 „	60.0 „
Mg	3.67 „	3.7 „	3.8 „

9. Calciumtetrabrommolybdänit, $(MoBr_4O)_2Ca.7 H_2O$.

Ziemlich stark bromwasserstoffsaure Lösungen der Komponenten im Verhältnis Mo : Ca wie 2 : 1 und 4 : 1 liefern dieses Salz in vierseitigen Tafeln.

Analyse.

I. 0.6974 g Substanz lieferten 0.1930 g MoO_3 = 18.5 % Mo
und 1.0155 g AgBr = 62.0 % Br.
0.5016 g Substanz lieferten 0.0282 g CaO = 4.0 % Ca.
II. 0.4012 g Substanz lieferten 0.1097 g MoO_3 = 18.2 % Mo und 0.0212 g CaO = 3.8 % Ca.

Berechnet für $(MoBr_4O)_2Ca.7 H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	18.64 %	18.5	18.2 %
Br	62.11 „	62.0	—
Ca	3.9 „	4.0	3.8 „

10. Chinolinsalze.

Enthalten die Lösungen die Komponenten im Verhältnis Mo : Chinolin wie 3 : 1, so kristallisiert das Monochinolintetrabrom-

molybdänit in roten Nadeln; bei einem Verhältnis Mo : Chinolin wie 1 : 2 erhält man das Dichinolinpentabrommolybdänit in olivengrünen Nadeln.

a) Dichinolinpentabrommolybdänit,

$$MoBr_3{(Br_2H) \atop (OH)}.2\,Chinolin.2\,H_2O.$$

Analyse.

0.6304 g Substanz lieferten 0.1146 g MoO_3 = 12.1 % Mo und 0.7500 g AgBr = 50.6 % Br.

0.2984 g Substanz lieferten 9.5 ccm N bei 9° und 733 mm = 3.7 % N.

Berechnet für $MoBr_3{(Br_2H) \atop (OH)}.2\,Chinolin.2\,H_2O$:		Gefunden:
Mo	12,49 %	12.1 %
Br	51.79 „	50.6 „
N	3.63 „	3.7 „

b) Monochinolintetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OH).Chinol.2\,H_2O$.

Analyse.

0.3084 g Substanz lieferten 0.0741 g MoO_3 = 16.0 % Mo und 0.3970 g AgBr = 54.8 % Br.

0.3458 g Substanz lieferten 6.8 ccm N bei 9° und 732 mm = 2.3 % N.

Berechnet für $MoBr_4(OH).Chinol.2\,H_2O$:		Gefunden
Mo	16.05 %	16.0 %
Br	53.49 „	54.8 „
N	2.35 „	2.3 „

11. Pyridinsalze.

Aus Lösungen der Komponenten in zirka 25 % Bromwasserstoffsäure im Verhältnis von Molybdän zu Pyridin wie 1 : 3 erhält man das grüne Dipyridinpentabrommolybdänit. Aus Lösungen der Komponenten im Verhältnis 3 Mo : 1 Pyridin erhält man das rote Monopyridintetrabrommolybdänit. Beide Salze sind aus Wasser bemerkenswerterweise umkristallisierbar. Die wässerige Lösung des

grünen Salzes ist rot wie die des roten Salzes, man mufs daher annehmen, dafs in ihr ein Molekül bromwasserstoffsaures Pyridin abgespalten ist. Kristallisiert man das grüne Salz aus etwa 30 %iger Bromwasserstoffsäure um, so erhält man das rote Salz; setzt man jedoch bromwasserstoffsaures Pyridin zu, so erhält man das grüne Salz unverändert wieder. Erhitzt man dasselbe vorsichtig im Reagenzrohr, so wird es rot, indem es bromwasserstoffsaures Pyridin abgibt. Erhitzt man nun weiter, so schmilzt das rote Salz, und bei stärkerer Erhitzung sublimiert es. Das geschmolzene rote Salz erstarrt beim Erkalten sehr schön kristallinisch.

Da beim Pyridin die rote und die grüne Form existiert und beide sehr leicht rein zu erhalten sind, bestimmten wir bei diesen Salzen die Oxydationsstufe des Molybdäns, wobei sich zeigte, dafs in beiden Verbindungen das Molybdän fünfwertig ist.

a) Dipyridinpentabrommolybdänit, $MoBr_3\genfrac{}{}{0pt}{}{(Br_2H)}{(OH)}.2\,Pyridin$.

Flache, grüne Nadeln.

Die Salze sämtlicher drei Analysen wurden nach der oben beschriebenen Methode dargestellt.

Analyse.

I. 0.3062 g Substanz lieferten 0.0698 g MoO_3 = 15.2 % Mo und 0.4242 g AgBr = 59.0 % Br.

II. 0.4994 g Substanz lieferten 0.1051 g MoO_3 = 14.0 % Mo und 0.6884 g AgBr = 58.7 % Br.

III. 0.4964 g Substanz lieferten 0.6944 g AgBr = 59.5 % Br.
0.2420 g „ „ 8.3 ccm N bei 16° und 733 mm = 3.9 % N.

Berechnet für $MoBr_3\genfrac{}{}{0pt}{}{(Br_2H)}{(OH)}.2\,Pyridin$:		Gefunden: I.	II.	III.
Mo	14.29 %	15.2	14.0	—
Br	59.49 „	59.0	58.7	59.5 %
N	4.18 „	—	—	3.9 „

Die Titration mit $KMnO_4$-Lösung zur Ermittelung der Oxydationsstufe ergab für 0.2191 g Substanz einen Verbrauch von 9.9 ccm $KMnO_4$Lösung (1 ccm = 0.003264 g Mo, s. oben) = 14.7 % Mo.

b) Monopyridintetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OH)$.Pyridin.

Es bildet, wie erwähnt, flache rote Nadeln.

Analyse.

Die Salze der Analyse I und II wurden nach der oben angegebenen Methode erhalten. Analyse III lieferte ein Salz, das durch Umkristallisieren des grünen Molybdändipyridinkörpers erhalten worden war.

I. 0.5343 g Substanz lieferten 0.1478 g MoO_3 = 18.4 % Mo und 0.7794 g AgBr = 62.1 % Br.
0.3947 g Substanz lieferten 9.6 ccm N bei 10° und 728 mm = 2,8 % N.

II. 0.4512 g Substanz lieferten 0.1311 g MoO_3 = 19.4 % Mo.
0.2856 „ „ „ 6.95 ccm N bei 18° und 720 mm = 2.7 % N.

III. 0.6301 g Substanz lieferten 0.1754 g MoO_3 = 18.6 % Mo und 0.9257 g AgBr = 62.5 % Br.

Berechnet für		Gefunden		
$MoBr_4(OH)$.Pyridin:		I.	II.	III.
Mo	18.76 %	18.4	19.4	18.6 %
Br	62.48 „	62.1	—	62.5 „
N	2.74 „	2.8	2.7	—

Bei der Bestimmung der Oxydationsstufe des Molybdäns wurden für 0.4975 g Substanz 28.8 ccm Kaliumpermanganatlösung[1] verbraucht = 18.9 % Mo.

Anhang.

Bei dem Versuch, ein Kupfersalz des fünfwertigen Molybdäns darzustellen, erhielten wir einen glänzend schwarzen Körper. Derselbe zeigte nadelige Kristallform und war hygroskopisch. Er enthielt kein Molybdän. Die Analyse ergab ein Verhältnis von Cu : Br wie 1 : 2.98; außerdem enthielt er Kristallwasser. Es war eine Kupferbromid-Bromwasserstoffverbindung mit 10 Molekülen Kristallwasser. Versuche, dieselbe ohne Molybdänzusatz aber unter sonst gleichen Bedingungen (stark bromwasserstoffsaure Lösung mit und ohne Brom) darzustellen, mißlangen, es kristallisierte Kupferbromid aus.

[1] 1 ccm = 0.003264 g Mo (s. oben).

P. Sabatier erhielt aus stark bromwasserstoffsaurer Lösung von Kupferbromid eine Verbindung „anscheinend“ der Zusammensetzung $CuBr_2.HBr.2H_2O$.

Analyse.

0.3092 g Substanz lieferten 0.0502 g CuO = 13.0% Cu.
0.3290 g „ „ 0.3762 g AgBr = 48.7% Br.

Berechnet für $CuBr_3H.10H_2O$:		Gefunden:
Cu	13.15%	13.0%
Br	49.60 „	48.7 „

[1] *Compt. rend.* 118 (1894), 1260.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1905.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

V.

Über Magnesium-Bleilegierungen.

Von

G. Grube.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Über Magnesium-Bleilegierungen liegen zwei frühere Untersuchungen vor. Die allgemeinen Eigenschaften der Magnesiumlegierungen wurden zuerst untersucht von Parkinson.[1] Dieser stellte sie dar in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase in einer Atmosphäre von reinem gut getrockneten Wasserstoff durch Erhitzen über einem Bunsenbrenner. Auf diese Weise erhielt er eine Legierung von 90 $^0/_0$ Blei und 10 $^0/_0$ Magnesium. Von dieser sagt er folgendes: „Die Vereinigung findet statt bei dunkler Rotglut, wobei das Glas geschwärzt wird. Die Legierung ist ungefähr so hart wie Zink, von stahlgrauer Farbe und nach dem Polieren glänzend Sie hat einen feinkörnigen Bruch, der bald schwarz wird und sich mit einem schwarzen Oxyd überzieht. Der Luft ausgesetzt zerfällt die Legierung und gibt ein schwarzes Oxydpulver, das mit etwas Metall gemischt ist."

Ferner haben Heycock und Neville[2] die Erniedrigung des Schmelzpunktes von Blei durch Zusatz von Magnesium bestimmt. Ein Zusatz von 0.1654 $^0/_0$ Magnesium erniedrigt den Schmelzpunkt des Bleis um 6.32 ^{0} und ein Zusatz von 0.1691 $^0/_0$ Magnesium erniedrigt den Schmelzpunkt des Bleis um 6.65 ^{0}. Hieraus berechnet sich die Schmelzpunktserniedrigung, wenn 1 Atom Magnesium in

[1] *Journ. Chem. Soc. London* **1867**, 117.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

100 Atomen Blei gelöst ist, zu 4.6 °. Die berechnete Molekularerniedrigung für ein einatomiges Molekül beträgt 6.50. Hieraus folgt, daſs Magnesium in Blei teilweise als einatomiges, teilweise als zweiatomiges Molekül gelöst ist. Die Frage, ob Blei und Magnesium eine Verbindung miteinander bilden, ist weder von PARKINSON noch von HEYCOCK und NEVILLE gelöst. Daher suchte ich diesen Punkt auf Grund eines vollständig ausgearbeiteten Schmelzdiagramms der Legierungen zwischen Blei und Magnesium zu entscheiden.

Die Versuchsanordnung.

Zunächst handelte es sich darum, ein für das Schmelzen des Magnesiums und seiner Bleilegierungen geeignetes Gefäſs zu finden. PARKINSON sowie HEYCOCK und NEVILLE haben ihre Versuche in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase gemacht. PARKINSON teilt schon mit, daſs Glas durch das geschmolzene Magnesium stark angegriffen wird. Auch die von mir benutzten Röhren aus Jenenser Verbrennungsglas wurden stark angegriffen und zersprangen regelmäſsig beim Abkühlen der Schmelze. Um eine Entzündung der Schmelze beim Zerspringen des Glasrohres zu vermeiden, wurde dieses in ein weiteres guſseisernes unten geschlossenes Rohr eingeführt, das mit Sand gefüllt war. Hierdurch wurde gleichzeitig eine lokale Überhitzung des Glasrohres vermieden. Um das Glasrohr vor einer unmittelbaren Berührung mit dem geschmolzenen Magnesium zu schützen, wurden unten geschlossene Zylinder aus feuchtem Asbestpapier angefertigt, die an der Auſsenseite mit Ton verstrichen wurden. Diese wurden im Trockenschrank bei 200° getrocknet und dann längere Zeit über dem Bunsenbrenner geglüht, um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen. Die Asbestzylinder wurden so gearbeitet, daſs sie sich dem Innern des Glasrohres gut anpaſsten. Die Zylinder bewährten sich beim reinen Magnesium und bei magnesiumreichen Legierungen sehr gut. Bei den bleireichen Legierungen zeigte sich dagegen, daſs die Schmelze vom Asbest aufgesogen wurde, bei diesen konnten deshalb Asbestzylinder nicht verwendet werden. Es wurden daher in einigen Fällen passende Schutzrohre, ebenfalls aus schwer schmelzbarem Glase, in das Glasrohr eingeführt. Hierbei zeigte sich, daſs, wenn auch das Schutzrohr zersprang, das äuſsere Rohr unversehrt blieb und so ein Ausflieſsen der Schmelze in den Sand verhindert wurde. Da sich die Legierungen aus den Glasröhren nach dem Abkühlen nicht

ohne Zertrümmern derselben loslösen ließen, mußte für jeden Versuch ein neues Glasrohr benutzt werden.

Ferner mußte ermittelt werden, in welcher Atmosphäre die Legierungen zu schmelzen sind, um den Abbrand möglichst klein zu machen. Zunächst wurde Magnesium im trockenen Kohlensäurestrom geschmolzen. Hierbei zeigte sich jedoch, daß die Kohlensäure vom geschmolzenen Magnesium unter Erglühen der Schmelze reduziert wird und zwar findet teilweise eine Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohle statt. Löst man nämlich die Schmelze in Salzsäure auf, so bleibt amorphe Kohle ungelöst zurück. Außerdem entwickelt die obere Kruste der Schmelze beim Übergießen mit Wasser Acetylen, woraus die Bildung von kleinen Mengen Magnesiumkarbid ersichtlich ist.

Es wurde ferner versucht, die Schmelzung in evakuierten Glasröhren auszuführen. Da jedoch die Röhren aus Jenenser-Verbrennungsglas bei einer Temperatur von etwa 650° und einem Vakuum von 20 mm eingedrückt werden, so wurde versucht, das Magnesium in einem Strom von Wasserstoff, der durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war, zu schmelzen. Eine Absorption von Wasserstoff war nicht zu bemerken.

Das Magnesium wurde zuerst in bohnengroße Stücke geschnitten und ein Schmelzversuch im Wasserstoffstrom gemacht. Trotzdem die Temperatur auf etwa 800° gesteigert wurde, vereinigten sich die geschmolzenen, von einer dünnen Oxydschicht umhüllten Tropfen nicht zu einem Regulus. Vereinigen sich die Tropfen nicht, so kann dadurch die Zusammensetzung der Legierung nach Zusatz von Blei von Tropfen zu Tropfen verschieden sein. Deshalb wurde auf der Drehbank ein Magnesiumblock, der das Innere des Glasrohres ziemlich vollständig ausfüllte, abgedreht. Dadurch wurde die Oberfläche des Magnesiums vermindert und eine vollständige und gleichmäßige Mischung des geschmolzenen Bleis mit dem geschmolzenen Magnesium erzielt. Die Schmelzung wurde derart ausgeführt, daß der Magnesiumblock auf den Boden des Rohres gelegt wurde und auf ihn das Blei. Die Menge beider Metalle zusammen betrug bei jedem Versuch 20 g. Die Wägungen waren auf 0.01 g genau. Sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen der Schmelze wurde mit einem eisernen Rührer dauernd gerührt. Es zeigte sich nämlich, daß ohne Rühren eine innige Mischung der geschmolzenen Metalle wegen der großen Differenz der spezifischen Gewichte nicht zu erzielen war. Der eiserne Rührer wurde von den Schmelzen

nicht merklich angegriffen. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Magnesiums sind flüssiges Magnesium und flüssiges Blei in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Während der Mischung entwickeln die Schmelzen, welche gegen 80 % Blei enthalten, eine merkliche Wärmemenge; es stieg beim Rühren die Temperatur um 30°.

Es war nun von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob es bei dieser Versuchsanordnung möglich war, die Abkühlungskurven der Legierungen aufzunehmen, ohne dafs die Zusammensetzung derselben merkbar verändert wurde. Zunächst fragte es sich, ob die Zersetzungsprodukte, die durch die Wirkung von Magnesiumdampf auf Glas[1] gebildet werden, sich in der Schmelze lösen. Dieses ist nicht der Fall. Nach dem Erkalten der Schmelze springt von dem Regulus, der mit einer dünnen, schwarzen, glasigen Schicht bedeckt ist, diese unter lautem Knistern ab und der Regulus bleibt mit metallischer Oberfläche zurück. Auch ergaben die Abkühlungskurven, bei denen sich die Schmelze in einem Asbestzylinder befand, dieselben Resultate, wie wenn die Legierung im Glasrohr geschmolzen wird, so dafs, wenn überhaupt etwas aus dem Glase in die Schmelze übergegangen ist, jedenfalls die Erstarrungstemperatur derselben dadurch nicht merklich beeinflufst wird. Es schien nun noch möglich, dafs durch Abbrand die Konzentration der Schmelze hätte verändert werden können. Bei den bleireichen Legierungen war eine Oxydation überhaupt nicht zu bemerken. Bei den magnesiumreichen Legierungen war die Oberfläche mit einer dünnen Oxydschicht bedekt. Das Gewicht derselben betrug nach Schätzung nur wenige Milligramm. Für 10 Milligramm Oxyd würde die Konzentrationsänderung 0.05 % betragen. Eine derartig geringe Konzentrationsänderung kann jedoch auf die Form der Abkühlungskurven keinen merkbaren Einflufs ausüben.

Die Temperaturen wurden mit einem Thermoelement gemessen, dessen einer Draht aus Platin, der andere aus einer Legierung von Platin und Rhodium bestand. Die Drähte wurden an dem einen Ende derart zusammengelötet, dafs die Lötstelle eine kleine Metallkugel bildete. Das Thermoelement wurde in ein enges Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eingeführt und die Drähte voneinander durch

---

[1] Das Glas wurde bei den Legierungen, bei denen ohne Asbestzylinder gearbeitet werden mufste, an den heifsen Stellen vom Magnesiumdampf angegriffen und färbte sich tiefschwarz.

einen Glimmerstreifen isoliert. Hierbei ist sorgfältig darauf zu sehen, daſs die Lötstelle des Thermoelementes dem dünnen Boden des Röhrchens dicht anliegt, um den Wärmeaustausch möglichst zu beschleunigen. Bei meinen Versuchen betrug der innere Durchmesser des Rohres 2 mm, der äuſsere 2.5 bis 3 mm. Die freien Enden des Thermoelementes waren durch Klemmschrauben mit zwei Kupferdrähten und diese ihrerseits mit einem Präzisionsgalvanometer von Siemens und Halske verbunden. Die Klemmschrauben befanden sich in kleinen, mit einem Kork verschlossenen Reagenzröhrchen und diese in einem mit Wasser gefüllten Becherglase, dessen Temperatur bei jedem Versuch gemessen wurde. Es wurde bei allen Versuchen sorgfältig beachtet, daſs das Thermoelement dieselbe zentrale Stellung hatte und daſs es immer gleich tief in die Schmelze eintauchte. Dieses ist deshalb unbedingt erforderlich, damit die Zeiten der eutektischen Kristallisation, aus denen sich wichtige Schlüsse ziehen lassen, miteinander vergleichbar werden.

Die Schmelze wurde mit einem vierflammigen Bunsenbrenner erhitzt. Auf diese Weise lieſsen sich im Sandbade Temperaturen bis zu 800° erzielen. Damit die Abkühlung der Schmelze möglichst langsam von statten ging, wurde das Sandbad oben und an den Seiten mit einer starken Asbesthülle umgeben. Zur Feststellung der Abkühlungskurven wurden während der Abkühlung der Schmelze die Temperaturen von 10 zu 10 Sekunden aufgeschrieben und die Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt.

Um die beobachteten Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers beziehen zu können, wurden mit dem zu allen Versuchen benutzten Thermoelement und Galvanometer die Schmelzpunkte von Antimon, Zink und Blei mehrere Male genau bestimmt. Hierbei wurden folgende Schmelzpunkte gefunden:

Antimon:	620°
Zink:	412°
Blei:	321°.

Von Holborn und Day[1] wurden auf der Skala des Luftthermometers folgende Werte ermittelt:

Antimon:	630.6°
Zink:	419.0°
Blei:	326.9°.

[1] *Ann. Phys.* 2 (1900), 545.

Die Differenzen der von Holborn und Day und von mir bestimmten Schmelzpunkte ändern sich proportional der Temperatur. Hieraus ergibt sich die Korrektion, welche zu den von mir beobachteten Temperaturen zu addieren ist zu $\Delta t = 0.0171\, t'$, wo t' die beobachtete Temperatur bedeutet.

In der Tabelle I findet man: erstens die Zusammensetzung der Schmelzen in Gewichts- und Atomprozenten;[1] zweitens die Temperaturen auf den Abkühlungskurven, bei denen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt; drittens die Temperaturen der eutektischen Kristallisation, bei der die Temperatur eine Zeitlang konstant bleibt, während sich aus der Schmelze zwei Kristallarten als eutektisches Gemenge ausscheiden, und viertens die Zeitdauer dieser eutektischen Kristallisation.

Tabelle I.

Gewichsprozente Blei	Gewichtprozente Magnesium	Atomprozente Blei	Atomprozente Magnesium	Temperaturen der Knicke	Temperaturen der eutektischen Haltepunkte	Zeitdauer der eutektischen Kristallisat. in Sekunden
—	100	—	100	Smp. 650.9° Kristallisationszeit 125		
10	90	1.29	98.71	631.6°	—	—
20	80	2.86	97.14	617.4	459.7°	10
25	75	3.78	96.22	615.3	458.7	15
35	65	5.96	94.04	608.2	455.7	20
40	60	7.26	92.74	591.9	457.7	20
45	55	8.79	91.21	583.8	460.7	48
50	50	10.53	89.47	541.1	460.7	65
55	45	12.58	87.42	522.8	459 7	75
60	40	15.00	85.00	490.2	459.7	110
65	35	17.97	82.03	467.9	457.7	136
70	30	21.55	78.45	499.4	460.7	105
75	25	26.10	73.90	537.0	459.7	28
77.5	22.5	28.86	71.14	545.2	458.7	15
80.94	19.06	33.33	66.67	Ausscheidung der Verbindung $PbMg_2$ bei 551.3°, Kristallisationszeit 130		
82.5	17.5	35.69	64.31	548.2	244.1	25
85	15	40.04	59.96	535.0	242.1	40
90	10	51.75	48.25	447.5	246.1	70
92.5	7.5	58.84	41.16	350.9	247.2	80
95	5	69.13	30.87	254.3	247.2	130
97.5	2.5	82.15	17.85	256.3	250.2	165
99	1	96.44	3.56	295.0	251.2	55
100	—	100	—	Smp 326.9°, Kristallisationszeit 107		

[1] Atomprozente Pb $= 100 \cdot \dfrac{\dfrac{p\ \mathrm{Pb}}{206.9}}{\dfrac{p\ \mathrm{Pb}}{206.9} + \dfrac{p\ \mathrm{Mg}}{24.36}}$,

Trägt man die in Tabelle I verzeichneten Knicke und Haltepunkte in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszissen den Temperaturen proportional sind, so erhält man ein vollständiges Schmelzdiagramm der Magnesium-Bleilegierungen.

(S. Figur I, S. 124.)

Die Schmelzkurve oder die Kurve, welche die Temperaturen des Beginns der Ausscheidung einer Kristallart angibt, besteht aus den drei Ästen *AB*, *BCD* und *DE*. Der Ast *BCD* hat ein deutlich ausgeprägtes Maximum. Die Äste *AB* und *BCD* schneiden sich in dem eutektischen Punkte *B*. Die Äste *BCD* und *DE* schneiden sich in dem eutektischen Punkte *D*. Der Punkt *B* liegt bei einer Konzentration von 67 und *D* bei einer Konzentration von 97 Gewichtsprozenten Blei. Die Temperaturen der eutektischen Punkte sind, wenn wir aus den in Tabelle I angegebenen Werten der eutektischen Haltepunkte die Mittel nehmen, für *B* 459.2° und für *D* 246.9°.

Durch das Maximum *C* in der Schmelzkurve werden wir auf die Existenz einer Verbindung zwischen Blei und Magnesium hingewiesen. Um die Zusammensetzung der Verbindung zu ermitteln, kommt es darauf an, genau die Konzentration, bei der das Maximum der Schmelzkurve liegt, festzustellen. Wie G. Tammann[1] in seiner Abhandlung „Über die Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse“ gezeigt hat, können wir die Konzentration des Maximums auf verschiedene Weise feststellen. Durch graphische Interpolation findet man das Maximum bei einer Konzentration zwischen 79 und 81 Gewichtsprozenten und bei einer Temperatur von $550° \pm 2°$. Die Lage des Maximums der Schmelzkurve entspricht den Anforderungen des Gesetzes der multiplen Proportionen. Die Formel $PbMg_2$ verlangt einen Bleigehalt von 80.94 Gewichtsprozenten Blei, welcher mit der Konzentrationsabszisse des Maximums der Schmelzkurve gut übereinstimmt. Schmilzt man nun 80.94 Teile Blei mit 19.06 Teilen Magnesium zusammen und

---

$$\text{Atomprozente Mg} = 100 \cdot \frac{\frac{p\ \text{Mg}}{24.36}}{\frac{p\ \text{Mg}}{24.36} + \frac{p\ \text{Pb}}{206.9}},$$

wobei *p* Pb und *p* Mg die absoluten Gewichte von Blei und Magnesium bedeuten.

[1] *Z. anorg. Chem.* **37**, 303.

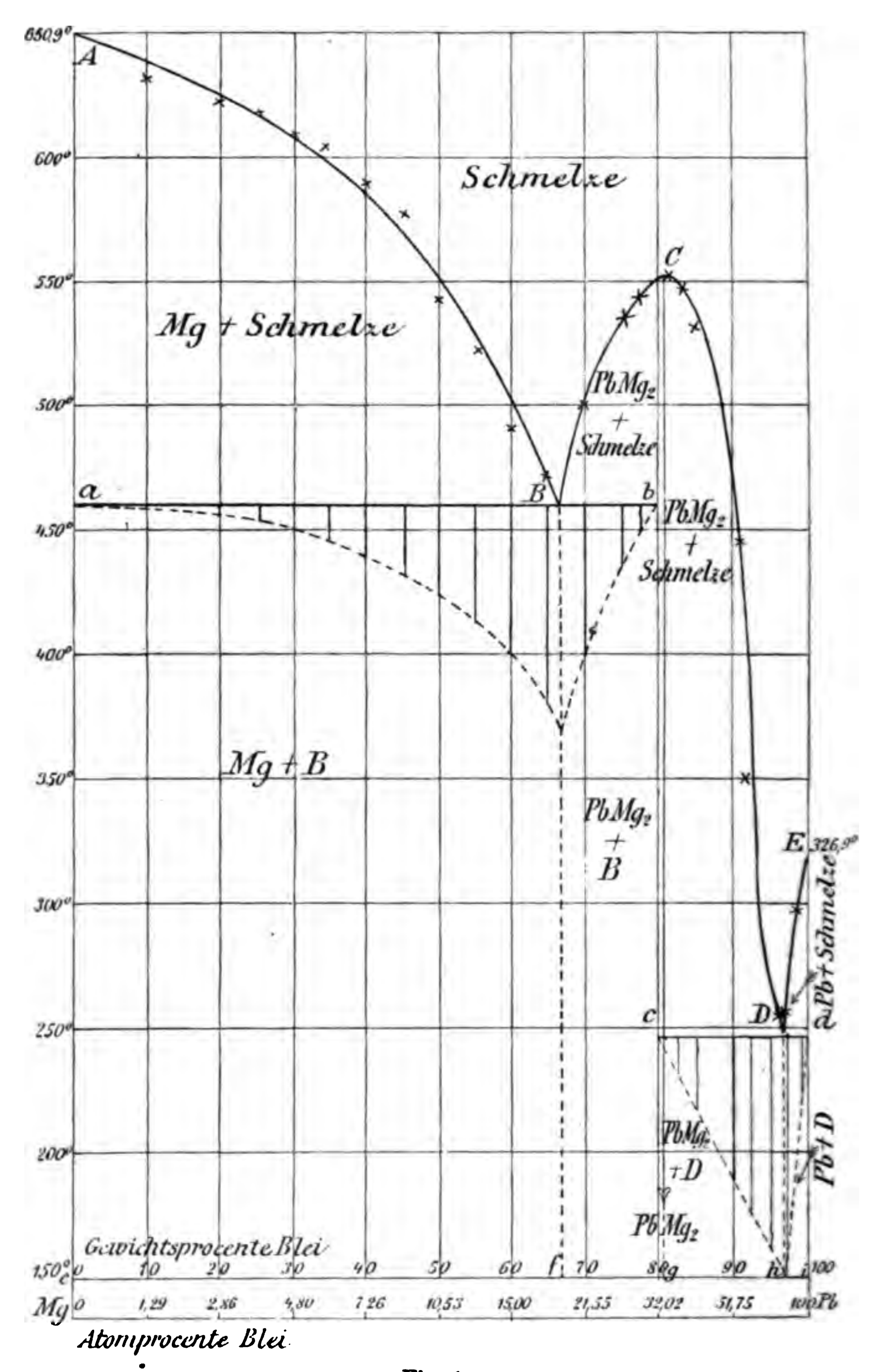

650,9°
A
600°
Schmelze
550°
C
Mg + Schmelze
500°
PbMg₂
+
Schmelze
a
B
b
450°
PbMg₂
+
Schmelze
400°
Mg + B
350°
PbMg₂
+
B
E
326,9°
300°
Pb + Schmelze
250°
c
D
200°
PbMg₂
+D
Pb + D
PbMg₂
Gewichtsprocente Blei
150°
0
10
20
30
40
50
60
f
70
80 g
90
h
100
Mg
0
1,29
2,86
4,80
7,26
10,53
15,00
21,55
32,02
51,75
100 Pb
Atomprocente Blei

Fig. 1.

nimmt eine Abkühlungskure der Legierung auf, so zeigt die Kurve nur einen Haltepunkt, aber keinen Knick, das heifst, die Substanz kristallisiert vollständig bei einer Temperatur, wir haben es mit einer Verbindung zu tun, deren Schmelzpunkt bei 551.3° liegt. Endlich können wir noch die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation zur Bestimmung der Konzentration des Maximums heranziehen. Ziehen wir durch die eutektischen Punkte B und D Horizontale und tragen auf diesen nach unten Senkrechte, die den Zeiten der eutektischen Kristallisation proportional sind, auf, so erhalten wir, wenn wir die Endpunkte der Senkrechten durch Kurvenzüge miteinander verbinden, zwei Kurven, die bei der Konzentration der Punkte B und D ein Maximum haben. Bei der Konzentration der reinen Verbindung müssen beide Eutektika verschwunden sein, die eutektischen Haltezeiten müssen also gleich Null sein, d. h. die beiden Kurven müssen bei der Konzentration der reinen Verbindung die Horizontalen ab und cd schneiden. Das Diagramm (Figur I) zeigt, dafs diese Forderungen erfüllt sind, die beiden Kurven schneiden die eutektischen Horizontalen bei einer Konzentration von 80.0 und 80.5 Gewichtsprozenten Blei.

Die Konzentration des Maximums ist also ermittelt:

1. Durch Interpolation der durch Versuche ermittelten Stücke der Schmelzkurve zu 79—81 Gewichtsprozenten Blei.

2. Durch Aufnahme einer Abkühlungskurve der Schmelze mit 80.94 Gewichtsprozente Blei.

3. Durch die Kurven der eutektischen Zeiten zu 80.25 Gewichtsprozenten Blei.

Die auf verschiedenen Wegen ermittelten Zusammensetzungen der Verbindung stimmen in den Grenzen der Versuchsfehler gut überein. Wir sind also berechtigt, auf Grundlage des Gesetzes der multiplen Proportionen für die Verbindung die Formel $PbMg_2$ anzunehmen.

Bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen aBb wurde in der Richtung auf den Punkt a ein Haltepunkt zuletzt bei einer Konzentration von 80 Gewichtsprozenten Magnesium beobachtet. Die Haltezeit betrug 10 Sekunden. Bei bleiärmeren Konzentrationen wurde kein Haltepunkt mehr gefunden. Dieses ist dadurch zu erklären, dafs bei sehr geringen Mengen des Eutektikums der thermische Effekt so wenig ausgeprägt ist, dafs er bei Ablesungen in Intervallen von 10 Sekunden nicht mehr zu bemerken ist. Doch ist in den Legierungen, die nur 10, 5 und 1 Gewichtsprozent Blei enthalten.

bei mikroskopischer Untersuchung des Eutektikum *B* noch wahrzunehmen; also müssen, wenn Mischkristalle zwischen Blei und der Verbindung $PbMg_2$ existieren, diese weniger als ein Gewichtsprozent Blei enthalten.

Die Zustandsfelder des Diagramms sind folgende: Oberhalb der Kurve *ABCDE* sind die Legierungen der verschiedensten Zusammensetzung vollständig flüssig. Auf den Feldern unter der Schmelzkurve bis zu den eutektischen Horizontalen sind Schmelzen mit je einer Kristallart im Gleichgewicht. Unterhalb der eutektischen Linien bestehen zwei Kristallarten nebeneinander. In Tabelle II sind die Zustandsfelder zusammengestellt:

Tabelle II.

Zustandsfelder mit einer Kristallart		mit 2 Kristallarten	
ABa	Mg	*aBfe*	Mg + Eutektikum [Mg + $PbMg_2$]
BCb	$PbMg_2$	*Bfgb*	$PbMg_2$ + Eutektikum [Mg + $PbMg_2$]
CDc	$PbMg_2$	*cDhg*	$PbMg_2$ + Eutektikum [Pb + $PbMg_2$]
DEd	Pb	*Dhid*	Pb + Eutektikum [Pb + $PbMg_2$]

Die Struktur der Legierungen.

Um die aus den Abkühlungskurven gezogenen Schlüsse auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde eine Anzahl der Legierungen verschiedener Konzentration angeschliffen. Dieses wurde derart ausgeführt, daſs der Regulus senkrecht durchschnitten wurde, um möglichst groſse Flächen anschleifen zu können. Auf diese Weise lieſs es sich feststellen, ob eine homogene Mischung eingetreten war oder ob trotz des Rührens Saigerungen stattgefunden hatten. Es zeigte sich nun, daſs, wenn beim Erhitzen wie beim Abkühlen solange als möglich gerührt war, der Schliff oben wie unten eine vollkommen homogene Struktur hatte. Um die Struktur stärker hervortreten zu lassen, wurden die Schliffe durch längeres oder kürzeres Stehenlassen an feuchter Luft geätzt.

Eine Betrachtung der Schliffe bestätigt die Folgerungen des Diagramms vollkommen. In dem Konzentrationsgebiet unter der Kurve *AB* haben wir primär ausgeschiedene Magnesiumkristalle umgeben von Eutektikum B, welches aus den kleinen Kristallen der Verbindung $PbMg_2$ und kleinen Magnesiumkristallen besteht. Bei einem Schliff, der 1 Gewichtsprozent Blei enthielt, konnten kleine

Mengen des schwarzen Eutektikums B zerstreut zwischen weifs glänzenden Magnesiumkristallen noch bemerkt werden. Man ist deshalb zu der Annahme berechtigt, dafs die eutektische Linie B a, die thermisch nur bis zu einer Konzentration von 20 Gewichtsprozenten Blei beobachtet wurde, sich bis fast zum reinen Magnesium hin erstreckt. Tafel I Figur 1 gibt das Photogramm eines Schliffes von 90 °/₀ Magnesium 10 °/₀ Blei (120fache Vergröfserung). Man erkennt deutlich zwischen den weifsen Magnesiumkristallen sekundär ausgeschiedenes Eutektikum B, welches sich durch Oxydation an feuchter Luft mit einer schwarzen Schicht bedeckt hat. Die Menge dieses Eutektikums nimmt bis zur Konzentration des Punktes B zu. Figur 2 Tafel I zeigt uns die Zusammensetzung einer Legierung mit 55 °/₀ Blei (120fache Vergröfserung). Man sieht hier sehr schön primär ausgeschiedene weifse Magnesiumkristalle, umgeben von einer ziemlich grofsen Menge des Eutektischen, welches aus Magnesium und der Verbindung $PbMg_2$ besteht. An einigen Stellen sieht man eine schöne lamellenartige Struktur des Eutektischen, welche ja nicht selten auftritt.

Die photographische Aufnahme von Schliffen, in denen die Verbindung $PbMg_2$ primär ausgeschieden enthalten ist, bereitete wegen der aufserordentlich leichten Oxydierbarkeit der Verbindung Schwierigkeiten. Aus demselben Grunde war ein Polieren dieser Schliffe unmöglich. Die Schleifflächen werden nämlich durch Oxydation fast momentan tiefschwarz. Es wurden Schliffe hergestellt von Legierungen mit 75 und mit 90 °/₀ Blei. Bei beiden zeigte die Betrachtung durch das Mikroskop die stahlgrauen Kristalle der Verbindung, die von Eutektikum, das durch Oxydation sich schnell schwarz färbte, umgeben waren. Figur 3 Tafel I enthält das Photogramm eines Schliffes mit 90 °/₀ Blei (47fache Vergröfserung). Man erkennt die grauen Kristalle der Verbindung, welche an den Rändern, wo sie mit dem stark oxydierten, schwarzen Eutektikum zusammentreffen, geschwärzt sind.

Figur 4 Tafel I zeigt das Photogramm eines Schliffes mit 99 °/₀ Blei (110fache Vergröfserung). Man sieht hier primär ausgeschiedene, grauweifse Bleikristalle, umgeben vom schwarzen Eutektikum, das aus der Verbindung $PbMg_2$ und Blei besteht. Die Bleikristalle sind infolge der grofsen Weichheit der Legierung etwas verwischt. Die Menge des Eutektikums stimmt mit den Forderungen des Diagramms, nach dem 30 °/₀ Eutektikum vorhanden sein müssen, ziemlich überein.

Die Verbindung $PbMg_2$.

Die Verbindung $PbMg_2$ wird dargestellt, indem man 19.06 Gewichtsteile Magnesium und 80.94 Gewichtsteile Blei unter Luftabschlufs bis 700° erhitzt und die Schmelze gut umrührt. Hierbei geht die Vereinigung von Blei und Magnesium unter schwachem Erglühen vor sich, wobei sich die Temperatur um etwa 30° erhöht.

Die Verbindung $PbMg_2$ bildet eine spröde Metallmasse von kristallinischem Bruch. Der frische Bruch ist von prachtvoll stahlblauer Farbe und die frische Anschleiffläche glänzend grau. Das spezifische Gewicht der Verbindung wurde zu 5.5416 bestimmt. Hieraus berechnet sich das spezifische Volumen der Verbindung zu 0.1805. Nimmt man als spezifische Gewichte für Blei 11.37 und für Magnesium 1.74 an, so läfst sich das spezifische Volumen eines mechanischen Gemenges von 19.06 Gewichtsteilen Magnesium und 80.94 Gewichtsteilen Blei zu 0.1808 berechnen. Hieraus ergibt sich, dafs bei der Bildung der Verbindung eine nennenswerte Ausdehnung oder Kontraktion nicht stattgefunden hat.

An feuchter Luft zerfällt die Verbindung unter Bildung eines schwarzen Pulvers. Die Oxydation an feuchter Luft geht unter starker Selbsterhitzung vor sich. Eine Menge von 10 g der reinen Verbindung wurde pulverisiert, das Pulver an die Luft gestellt und mit dem Thermometer die Temperatur während der Oxydation gemessen. Hierbei zeigte sich, dafs die Temperatur des Thermometers 20 Stunden lang auf 33° konstant blieb und dann wieder auf die Temperatur des Arbeitsraumes, die 18° betrug, sank. An trockener Luft ist die Verbindung vollkommen beständig. Im Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid wurde sie lange Zeit aufbewahrt, ohne dafs Oxydation eintrat. Wasser wird schon in der Kälte durch die Verbindung stürmisch zersetzt. Es scheint jedoch die Oxydation der Verbindung an feuchter Luft weiter zu gehen wie beim Kochen mit Wasser. Es wurde die fein pulverisierte Verbindung auf einem Uhrglase im Exsikkator über Wasser aufgestellt. Durch den Exsikkator wurde von Zeit zu Zeit feuchte Luft gesogen. Hierbei verwandelte sich zunächst die Verbindung in ein schwarzes Oxydpulver, das allmählich eine gelbgrüne Farbe annahm. Das Uhrglas wurde von Zeit zu Zeit gewogen und so eine Gewichtszunahme konstatiert. Nachdem die Verbindung $1^1/_2$ Monate über Wasser an feuchter Luft gestanden hatte, blieb das Gewicht konstant.

Die Erklärung dieser Beobachtungen ist in einer Wasseraufnahme und Oxydation zu suchen. Die Gewichtszunahme, die 4.3209 g

der reinen Verbindung beim Stehen an feuchter Luft bis zur Gewichtskonstanz erfuhren, betrug 2.1071 g. Es wurde nun die Gesamtmenge des feuchten Oxydpulvers geteilt. 3.6910 g wurden im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei wurden 6.67 % Wasser abgegeben. 2.7330 g wurden im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz auf 280° erhitzt, der Gewichtsverlust betrug 20.28 %. Wenn man von der reinen Verbindung ausgeht, so beträgt die Gewichtszunahme für das über Schwefelsäure getrocknete Pulver 39.76 %. Die theoretische Zunahme für ein Oxydhydrat von der Formel $(PbO.2MgO).3H_2O$ berechnet sich zu 39.92 %. Für das im Trockenschrank bei 280° entwässerte Pulver beträgt die Gewichtszunahme, bezogen auf die reine Verbindung, 18.60 %. Die theoretische Zunahme für ein Oxyd $PbO2MgO$ würde betragen 18.78 %. Auf Grund der angeführten Tatsachen sind wir zu der Annahme berechtigt, dafs die Verbindung $PbMg_2$ bei langem Stehen an feuchter Luft sich zu einem Oxydhydrat von der Formel $(PbO.2MgO)3H_2O$ oxydiert; dieses Hydrat gibt bei längerem Erhitzen auf 280° sein gesamtes Wasser ab.

Bei langem Kochen der Verbindung $PbMg_2$ mit Wasser wird ein schwarzes Oxydpulver erhalten, das auch bei längerem Durchsaugen von Luft durch das kochende Wasser nicht weiter verändert wurde. Bewahrt man das Oxydpulver einige Tage unter Wasser auf, so bedeckt es sich oberflächlich mit einer weifsen Schicht von Hydroxyd.

Die Verbindung $PbMg_2$ leitet sich ab von vierwertigem Blei. Sie entspricht der Methyl- und Äthylverbindung desselben und dürfte, wenn überhaupt die Valenztheorie auf die Metalllegierungen Anwendung findet, für diese wegen der Vierwertigkeit, in der das Blei auftritt, nicht ohne Interesse sein.

Durch die Verbindung $PbMg_2$ werden die allgemeinen Eigenschaften der Magnesium-Bleilegierungen bedingt. Die bleiärmeren Legierungen, welche die Verbindung sekundär ausgeschieden enthalten, sind an der Luft relativ beständig. Sie sind von grauweifser Farbe und spröder als reines Magnesium. Diejenigen Legierungen, die primär ausgeschiedene Verbindung $PbMg_2$ enthalten, sind sehr unbeständig. Sie zerfallen an feuchter Luft zu einem schwarzen Pulver. Wasser zersetzen sie schon in der Kälte. Sie sind, ebenso wie die Verbindung $PbMg_2$, frisch dargestellt von stahlblauer Farbe und auferordentlich spröde.

Zusammenfassung der Resultate.

Schmilzt man Blei und Magnesium in verschiedenen Gewichtsverhältnissen zusammen, so bildet sich, wenn die Temperatur von 750° nicht überschritten wird, nur eine Verbindung beider Metalle, welche der Formel $PbMg_2$ entspricht. Die Richtigkeit der Formel wurde auf drei verschiedenen Wegen sichergestellt.

Die Blei-Magnesiumverbindung von der Formel $PbMg_2$ ist spröde, auf frischem Bruch von stahlblauer Farbe und in trockener Luft beständig; an feuchter Luft dagegen zerfällt sie schnell zu einem schwarzen Pulver, welches sich langsam zu einem Oxydhydrat oxydiert, das der Formel $(PbO.2MgO).3H_2O$ entspricht.

Zum Schlufs möchte ich mir erlauben, Herrn Professor Tammann für die Anregung zu dieser Arbeit und seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1905.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

VI.

Über die Legierungen des Antimons und Wismuts.

Von

K. Hüttner und G. Tammann.

Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die Schmelzkurve der Legierungen von Antimon und Wismut ist von H. Gautier[1] bestimmt worden. Er fand, daſs die Temperaturen, bei denen die Kristallisation der Antimon-Wismutschmelzen beginnt, mit steigendem Wismutgehalt kontinuierlich vom Schmelzpunkt des Antimons zum Schmelzpunkt des Wismuts sinken. Hieraus schloſs er, daſs Antimon und Wismut zwei isomorphe Elemente sind, daſs die Legierungen beider Metalle aus isomorphen Mischkristallen zusammengesetzt sein müssen.

Entsprechend dem kontinuierlichen Verlauf der Kurve, welche die Temperaturen des Beginns der Kristallisation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelzen gibt, wäre nun mit Gautier zu erwarten, daſs jede Antimon-Wismutschmelze zu einem Konglomerat von untereinander homogenen Mischkristallen erstarrt.

Nun hat aber Carpy[2] die Photographie eines Schliffes der Legierung mit 40 $^0/_0$ Antimon veröffentlicht, auf der sehr deutlich zwei voneinander ganz verschiedene Strukturelemente zu unterscheiden sind. Man sieht helle, antimonreiche Kristalle, welche von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen werden und dunkle, geätzte, wismutreiche Kristalle. Da die antimonreichen Kristalle härter sind als die wismutreichen, so stehen jene auf den Schliffflächen deutlich im Relief.

[1] Contributions a l'étude des alliages, Paris 1901, p. 114.

[2] l. c. S. 138.

Wir stehen also hier vor einem Widerspruch, der nur durch eine wiederholte, gründlichere Untersuchung dieser Legierungen zu lösen ist.

Wenn die Kristallisation der Antimonwismutlegierungen wie im idealen Falle der Kristallisation von Schmelzen zweier isomorphen Stoffe vor sich gehen würde, so würde dieselbe nach B. Roozeboom[1] durch den Verlauf der beiden Kurven *aceb* und *adfb* (Fig. 1) vollständig beschrieben werden. Aus der Schmelze von der Zusammensetzung

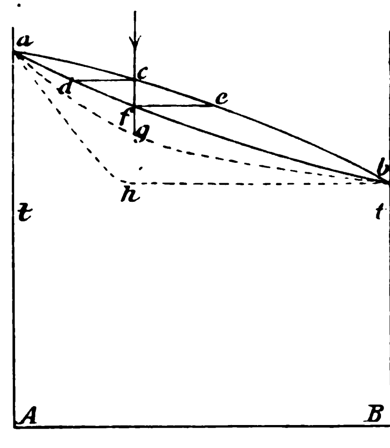


Fig. 1.

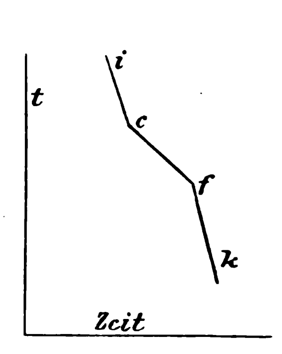


Fig. 2.

c würden sich Mischkristalle von der Zusammensetzung *d* ausscheiden, die mit der Schmelze im Gleichgewicht sind. Sinkt nun die Temperatur der Schmelze, so scheiden sich Mischkristalle aus, welche reicher an *B* sind, als die Mischkristalle von der Zusammensetzung *d*, während die zuerst ausgeschiedenen Kristalle sich durch Aufnahme von *B* in Kristalle umwandeln, welche bei der niederen Temperatur mit der Schmelze wieder im Gleichgewicht sind. Wenn die Kristallisation in dieser Weise vor sich geht, so durchläuft bei der Abkühlung der Schmelze *c* die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Kristalle das Kurvenstück *df*, während sich die Zusammensetzung der Schmelze auf dem Kurvenstück *ce* ändert. Erreicht die Schmelze die Zusammensetzung *e*, so haben sich alle früher und zuletzt ausgeschiedenen Kristalle in solche von der Zusammensetzung *f*, welche gleich der ursprünglichen Zusammensetzung der Schmelze *c* ist, umgewandelt.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 385.

Wenn sich das Gleichgewicht zwischen den Kristallen und der Schmelze immer sofort herstellt, so wird die Kristallisation sich in dieser von B. ROOZEBOOM beschriebenen Weise vollziehen. Die Koordinaten der beiden Kurven *aceb* und *adfb* können dann leicht ermittelt werden. Man braucht nur die Abkühlungskurven für eine Reihe von Schmelzen verschiedener Zusammensetzung aufzunehmen. Diese Kurven werden dann die Form der Abkühlungskurve *icfk* (Fig. 2) haben. Wenn die Temperatur vor Beginn und nach Beendigung der Kristallisation proportional der Zeit fällt, so wird dieselbe während der Kristallisation mit verzögerter Geschwindigkeit aber ebenfalls proportional der Zeit fallen, da die Menge des Kristallisierenden und folglich auch die Menge der freiwerdenden Wärme proportional der Temperaturerniedrigung ist. Hierbei wird vorausgesetzt, dafs die beiden Gleichgewichtskurven *aceb* und *adfb*, wie in Fig. 1 angedeutet, verlaufen. Die Temperatur des Knickpunktes *c* entspricht dem Beginn der Kristallisation, und die Temperatur des Knickes *f* entspricht dem Ende der Kristallisation. Trägt man nun für die Schmelzen verschiedener Konzentration, die durch Aufnahme ihrer Abkühlungskurven ermittelten Temperaturen *c* und *f* in das Koordinatensystem: Zusammensetzung und Temperatur, *t*, ein, so erhält man die beiden Kurven *aceb* und *adfb*.

In diesem idealen Fall, der dadurch charakterisiert ist, dafs die Geschwindigkeit sehr grofs ist, mit der sich das Gleichgewicht zwischen den Mischkristallen und der Schmelze durch Diffusion herstellt, ist die Struktur jedes Kristallkonglomerates eine durchaus homogene. Jede Schmelze gibt ein Kristallkonglomerat, welches aus Mischkristallen besteht, deren Zusammensetzung unter sich gleich und gleich der Zusammensetzung der Schmelze ist.

Wenn nun die Geschwindigkeit, mit welcher der Stoff *B* in die A-reichen Mischkristalle hineindiffundiert, klein ist im Vergleich zur Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze, so werden die anfänglich ausgeschiedenen Mischkristalle, welche reich an dem Stoff *A* sind, von einer Schicht, welche ärmer an *A* ist, umhüllt. Infolgedessen wird, wenn die Schmelze anfangs die Zusammensetzung *c* hatte, die Kristallisation derselben nicht bei der Temperatur des Punktes *f*, sondern erst bei einer niedrigeren Temperatur im Punkte *g* beendigt sein. In einem solchen Fall wird die gestrichelte Kurve *agb*, Fig. 1, die Temperaturen angeben, bei denen die Kristallisation beendigt ist.

Während die Kurve *adfb* sowohl die Zusammensetzung der

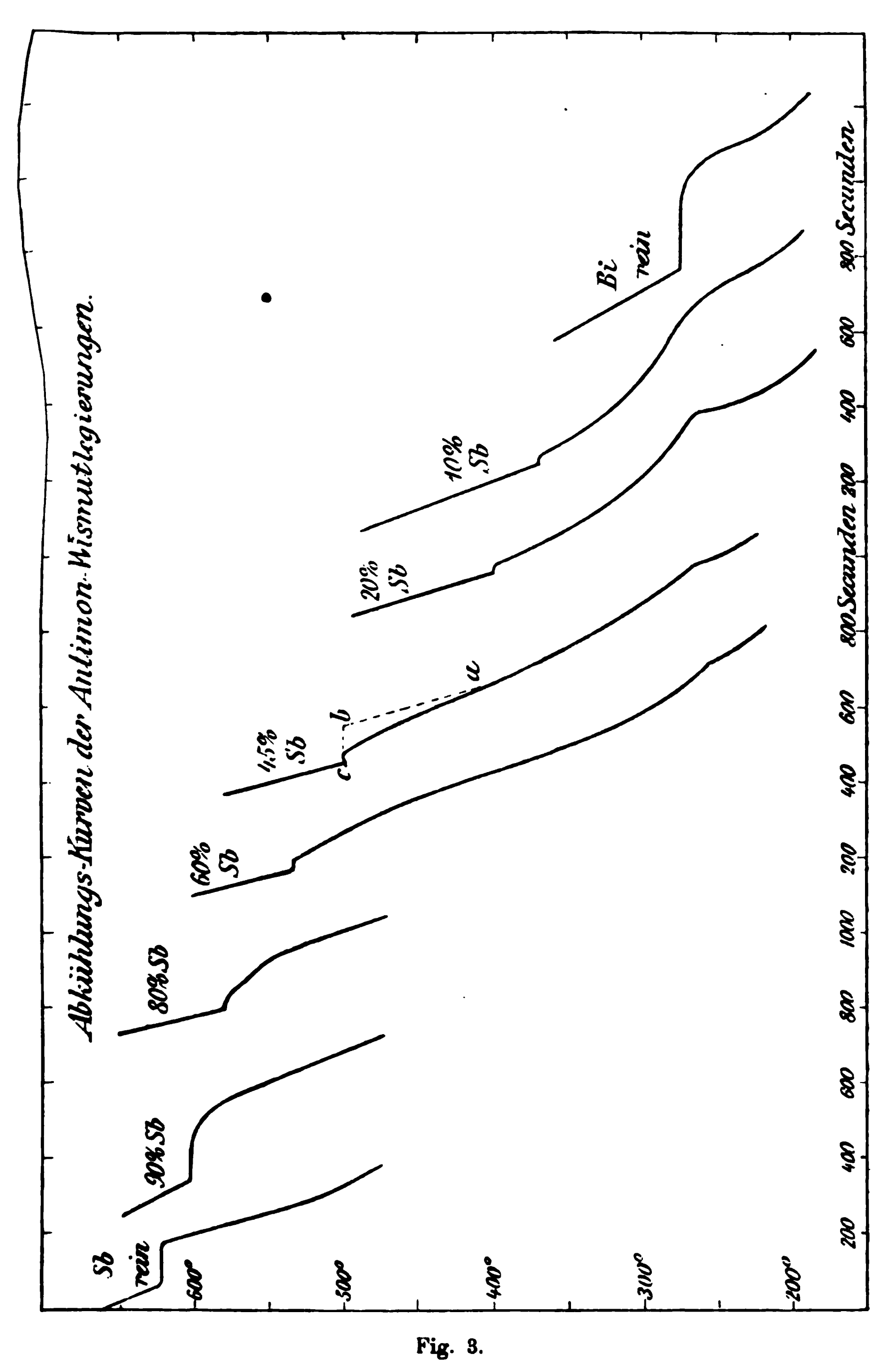
Mischkristalle als auch die Temperaturen, bei denen die ganze Masse gerade kristallisiert ist, angibt, bezeichnet die gestrichelte Kurve *agb* nicht mehr die Zusammensetzung der Kristalle, denn diese ist nicht eindeutig, sondern von Schicht zu Schicht veränderlich. Die gestrichelte Kurve *agb* gibt vielmehr nur noch die Temperaturen an, bei denen die Schmelze vollständig kristallinisch erstarrt ist.

Es ist nun möglich, dafs sich aus binären Schmelzen verschiedener Zusammensetzung zuerst immer die Kristallisationszentren des höher schmelzenden Stoffes *A* bilden, und dafs sich dann um diese Schichten ansetzen, welche mit sinkender Temperatur immer reicher am Stoff *B* werden. Man würde dann zu einer das Ende der Kristallisation bestimmenden Kurve, welche durch die gestrichelte Kurve *ahb* angedeutet ist, gelangen. Charakteristisch für diesen Fall ist, dafs die Kristallisation einer Reihe von Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen den Punkten *a* und *c* liegt, erst beim Schmelzpunkte des Stoffes *B* beendigt ist.

Diese Verhältnisse findet man bei den Antimon-Wismutlegierungen, wenn man Mengen von 50 g in kleinen hessischen Tiegeln an der Luft abkühlen läfst. Zu Beginn der Kristallisation scheidet sich die Hauptmenge des schwer schmelzbaren Antimons, vielleicht in isomorpher Mischung mit wenig Wismut, dessen Menge mit sinkender Temperatur wahrscheinlich etwas steigt, aus, dadurch bleibt eine wismutreiche Schmelze zurück, aus der sich wismutreiche Mischkristalle, deren Antimongehalt mit sinkender Temperatur immer kleiner wird ausscheiden, bis schliefslich reines Wismut kristallisiert. Es bilden sich, wenn die Abkühlung mit gewöhnlicher Geschwindigkeit vor sich geht, die Mischkristalle mittlerer Konzentration, etwa von 80—20 $^0/_0$ Sb nicht, oder nur in sehr geringer Menge. Verlangsamt man die Abkühlung, so wird auch die Menge der Mischkristalle mittlerer Zusammensetzung, gröfser und es ist wohl möglich, dafs bei sehr langsamer Abkühlung jede Schmelze zu einem Konglomerat untereinander homogener Mischkristalle erstarrt.

Diese Schlüsse ergeben sich sowohl aus der Form der Abkühlungskurven als auch aus der Struktur der Legierungen.

Fig. 3 gibt einen Überblick über eine Reihe von Abkühlungskurven des reinen Antimons und Wismuts und einiger ihrer Legierungen. Die ersten drei Kurven sind während der Abkühlung von je 50 g Legierung über einer Flamme von konstanter Höhe aufgenommen worden, infolgedessen wurde hier die Änderung der



Abkühlungs-Kurven der Antimon-Wismutlegierungen.
Sb rein
90% Sb
80% Sb
60% Sb
45% Sb
20% Sb
10% Sb
Bi rein
a
b
c
600°
500°
400°
300°
200°
Secunden

Fig. 3.

Temperatur nur bis 450° beobachtet. Bei der Aufnahme der übrigen Kurven strahlten die vor Luftzug geschützten Tiegel, die gleichfalls mit je 50 g Legierun ggefüllt waren, gegen die äufsere Umgebung von 20°. Aus dem Verlaufdieser Kurven und den Daten der Tabelle 1 ist zu entnehmen:

1. dafs aus antimonreichen Schmelzen sich zuerst antimonreiche Kristalle ausscheiden und dafs die Hauptmenge dieser Schmelzen etwa 50° unterhalb der Temperatur des Kristallisationsbeginns fast vollständig erstarrt ist. Aus einer 90 % Sb enthaltenden Schmelze sind schon 50° unter der Temperatur des Beginns der Kristallisation 90 % der Schmelze kristallisiert, was sich aus der Zeitdauer der Verzögerung während der Kristallisation ergibt,

2. dafs die Schmelzen, welche weniger als 70 % Sb enthalten, erst beim Schmelzpunkt des Wismuts vollständig kristallisieren, dafs sich also aus diesen Schmelzen zum Schlufs reines Wismut, dessen Menge mit steigendem Wismutgehalt der Schmelze wächst, ausscheidet. Aus einer Schmelze mit 20% Sb kristallisieren etwa 25% ganz in der Nähe des Wismutschmelzpunktes,

3. dafs sich Mischkristalle mittlerer Zusammensetzung nur in ganz geringer Menge bilden, denn auf den Abkühlungskurven ist in der Mitte des Kristallisationsintervalles eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit kaum bemerkbar.

Diese Folgerungen, welche sich aus der Form der beobachteten Abkühlungskurven ergeben, werden noch durch die Beobachtungen der Struktur der nach der Abkühlung erhaltenen Kristallkonglomerate bestätigt.

Fig. 1, 2, 3 und 6, Tafel I, geben in 35 facher Vergröfserung die Photogramme von fünf Schliffen verschiedener Antimonwismutlegierungen, welche in derselben Weise wie bei der Aufnahme der Abkühlungskurven unter Umrühren abgekühlt waren.

Die hellen Kristalle, von der Farbe des Antimons, sind härter und werden in der Kälte von verdünnter Ammoniumkupferchloridlösung fast gar nicht angegriffen. Ihr spezifisches Gewicht ist bedeutend geringer als das der dunklen vom Ätzungsmittel angegriffenen wismutreichen Strukturelemente. Wenn die Schmelzen während der Kristallisation nicht umgerührt wurden, so tritt Saigerung ein. Es sammeln sich die hellen Sb-reichen Kristalle in den oberen Schichten an. Durchschneidet man einen Regulus, welcher ohne Umrühren kristallisierte, vertikal, so findet man, dafs die

oberen härteren Teile desselben spezifisch leichter sind und von Ammoniumkupferchloridlösung viel weniger angegriffen werden, als die weicheren und spezifisch schwereren, unteren Teile.

Es folgt also aus diesen Beobachtungen, dafs die hellen, primär ausgeschiedenen Kristalle antimonreich sind, während die dunklen, sekundär ausgeschiedenen Strukturelemente wismutreich sind.

Dafs zum Schlufs der Kristallisation sich fast reines Wismut ausscheidet, ergibt sich auch aus der Beobachtung, dafs zum Schlufs auf der Oberfläche der erstarrten Masse kleine Metallkügelchen wie bei der Kristallisation des reinen Wismuts, welches unter Volumenvergröfserung kristallisiert, erscheinen. Diese Kügelchen enthalten nur 1—3 $^0/_0$ Antimon.

Bei der Betrachtung der Photogramme, Tafel 1, sieht man, dafs bei den Legierungen von 100—40 $^0/_0$ Sb, die Grenze zwischen den antimon- und wismutreichen Kristallen sehr scharf sind, dafs dagegen bei den Legierungen von 30—0 $^0/_0$ Sb, wie aus der Struktur des Schliffes mit 20 $^0/_0$ Sb zu ersehen ist, diese Grenzen verwischt sind. Hieraus wäre wohl zu schliefsen, dafs bei jenen Legierungen die Schichten mittlerer Zusammensetzung in nicht wahrnehmbarer Weise und dafs bei diesen dieselben deutlich entwickelt sind.

Wenn unsere Auffassung von der Kristallisation der Antimonwismutschmelzen richtig ist und der Grund dieser Art von Kristallisation darin zu suchen ist, dafs sich die Geschwindigkeit, mit der ein kleiner Tiegel an der Luft abkühlt, zu grofs ist, als dafs die zuerst ausgeschiedenen antimonreichen Kristalle durch Diffusion genügend Wismut aufnehmen könnten, um die richtige, dem wahren Gleichgewichte entsprechende Konzentration anzunehmen, so müfste sich die Struktur der Legierungen wesentlich ändern, wenn man die Schmelzen viel langsamer abkühlen liefse, wobei natürlich der Eintritt von Saigerung durch Rühren zu verhindern ist.

Den Effekt, welchen eine Verlängerung der Abkühlungszeit hervorbringt, sieht man deutlich beim Vergleich der beiden Photogramme zweier sehr verschieden schnell abgekühlten Legierungen mit 45 $^0/_0$ Sb (Fig. 3 und 4, Tafel I). Fig. 3 gibt die Struktur einer Legierung, deren Temperatur in 8.3 Minuten das Kristallisationsintervall durchlief, und Fig. 4 die Struktur einer Legierung, welche sehr langsam über einer Flamme abkühlte, die ab und zu etwas verkleinert wurde, wobei die Temperatur 150

Minuten lang innerhalb des Kristallisationsintervalls sich hielt. Beide Schmelzen wurden während der Abkühlung solange als möglich umgerührt. Die Schliffe beider verschieden abgekühlten Legierungen wurden in derselben Weise behandelt und mit derselben verdünnten Lösung von Ammoniumkupferchlorid geätzt. Vor allem hat die Menge des Strukturelementes, welches durch das Ätzungsmittel nicht angegriffen wird, durch die Verlangsamung der

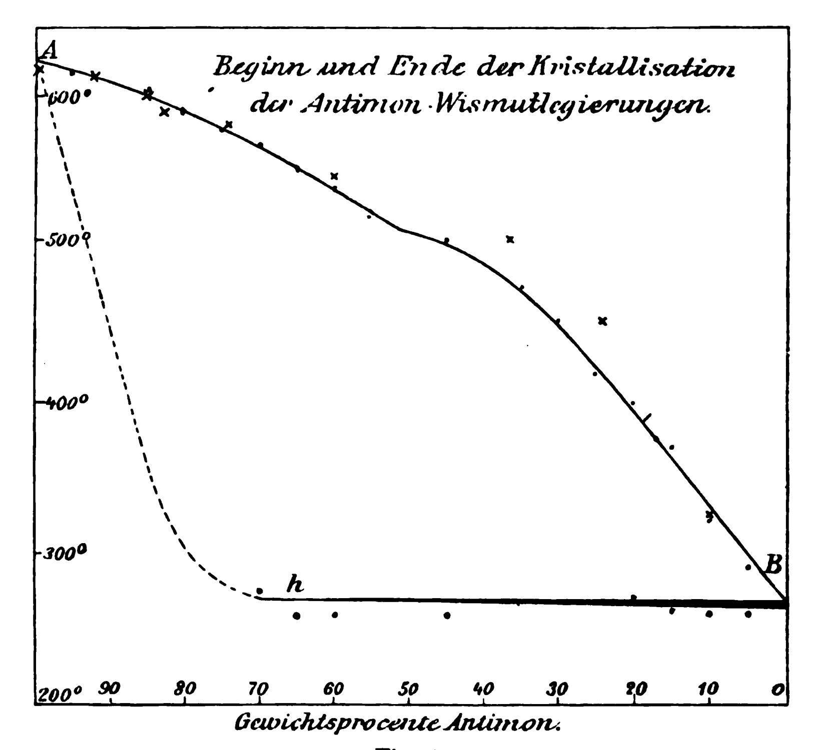


Fig. 4.

Abkühlung zugenommen. Die Struktur ist durch Verzögerung der Kristallisation homogener geworden. Auch scheint nach langsamer Abkühlung der Übergang von den Strukturelementen, welche noch geätzt werden, zu denen, welche nicht mehr geätzt werden, kontinuierlicher geworden zu sein. Die äufsere Form der primär ausgeschiedenen antimonreichen Kristalle hat sich gleichfalls geändert; während die kleinen Kristalle, welche sich bei schnellerer Abkühlung gebildet haben, scharf begrenzt sind, sind dieselben nach langsamerer Abkühlung zusammengeklebt und viel weniger scharf begrenzt.

Man hat also allen Grund, anzunehmen, dafs bei noch langsamerer Abkühlung die Legierungen von Antimon und Wismut eine vollständig homogene Struktur annehmen würden. Dementsprechend würde sich auch der Charakter der Abkühlungskurven mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit immer mehr der Form (Fig. 2) nähern und man würde schliefslich zu dem von B. Roozeboom aufgestellten idealen Falle der Kristallisation gelangen. Es ist also sehr wahrscheinlich, dafs bei genügend langsamer Kristallisation die beiden rhomboedrisch kristallisierenden Metalle Antimon und Wismut sich entweder in allen, oder doch in fast allen Verhältnissen miteinander mischen werden.

Schreckt man die Schmelzen ab, indem man einige Tropfen derselben in einen Kupfertiegel, der auf kaltem Wasser schwimmt, giefst, so wird die Struktur der abgeschreckten Legierungen bedeutend feinkörniger. Figur 5, Tafel I, Vergröfserung 250 fach, gibt die Struktur einer abgeschreckten Legierung mit 45 % Sb. Man unterscheidet wiederum die beiden früheren Strukturelemente, die weifsen antimonreichen Adern und die dunkel geätzten, wismutreichen Kristalle, auch die Menge dieser Bestandteile scheint ungefähr dieselbe zu sein wie bei der langsamer gekühlten Legierung Figur 3, aber die Anordnung der Strukturelemente hat sich sehr verändert. Während des Abschreckens hat sich zuerst ein Netzwerk von antimonreichen Adern ausgeschieden, in den Maschen dieses Netzwerkes haben sich dann die dunkeln Kerne der wismutreichen Kristalle gebildet, was besonders deutlich in den unteren, schärfer abgebildeten Teilen des Photogramms zu sehen ist.

Tabelle 1.

Antimongehalt	Unterkühlung	Antimongehalt	Unterkühlung
100	38°	45	5°
90	30	40	0
80	30	30	0
70	18	20	0
60	10	10	0
50	5	0	0

Die Kristallisation tritt bei den antimonreicheren Schmelzen, ähnlich wie beim Antimon erst nach einer Unterkühlung ein. Die Gröfse dieser Unterkühlung nimmt mit steigendem Wismutgehalt

ab und schon bei einer 40 % Sb enthaltenden Schmelze tritt die Kristallisation ohne merkliche Unterkühlung ein. (Tab. 1.)

Die Abkühlungskurven der Schmelzen wurden zweimal aufgenommen, indem die Temperatur der Schmelzen während der Abkühlung von 10 zu 10 Sekunden notiert und dann graphisch in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt wurde. Das erste Mal wurde nicht gerührt und nicht geimpft. In diesen Legierungen war starke Saigerung eingetreten, die antimonreichen, zuerst ausgeschiedenen Kristalle waren zur Oberfläche hin gestiegen. Das zweite Mal wurde das Gemenge von Kristallen und Schmelze so lange als möglich gerührt und aufserdem wurde geimpft, nachdem sich die Temperatur bis auf 20° der Temperatur, bei welcher der Beginn der Ausscheidung ohne Unterkühlung zu erwarten war, genähert hatte.

Bei den antimonreichen Schmelzen bis zu 60 % Sb erhält sich die Temperatur zu Beginn der Kristallisation eine Zeitlang konstant. Die Zeitdauer, während der die Temperatur um nicht mehr als 1° schwankte, ist in der Tabelle 2 verzeichnet. Es wäre zu erwarten gewesen, dafs die Temperatur gleich nach Beginn der Kristallisation langsam fallen würde, da sich ja nur eine Art von Kristallen ausscheidet und die Konzentration der Schmelze sich hierbei ändert. Die Unveränderlichkeit der Temperatur ist wohl darauf zurückzuführen, dafs durch die Impfung nicht sofort der nötige Wärmeeffekt erzielt wird, um die Temperatur bis auf die wahre Temperatur des Beginnes der Kristallisation, welche etwas höher als die beobachtete sich konstant erhaltende Temperatur liegt, zu heben. Vergleicht man die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation ohne vorhergehende Impfung mit denen nach einer Impfung, Tabelle 2, so bemerkt man, wie zu erwarten ist, dafs diese im Falle einer Unterkühlung etwas höher liegen als jene.

Um einen Überblick über die Mengen, welche innerhalb des Temperaturintervalles zwischen der Temperatur des Beginns der Ausscheidung und der des Wendepunktes auf der Abkühlungskurve, kristallisieren, zu erhalten, wurden die Abkühlungskurven entsprechend ihrem Verlauf unterhalb der Temperatur ihres Wendepunktes *a* (Figur 3, Abkühlungskurve der Legierung mit 45 % Sb) zu höheren Temperaturen hinauf verlängert. Die Zeitdifferenz zwischen den beiden Punkten *c* und *b*, die Kristallisationszeit, ist dann bei den verschiedenen Legierungen angenähert proportional der bis zum Wendepunkte *a* kristallisierten Menge.

In Tabelle 2 sind diese Zeiten in der Rubrik „Kristallisations-it“ verzeichnet. Aufserdem findet man noch unter der Rubrik Vendepunkt“ die Temperaturen der Wendepunkte *a*. Die ubrik „Knicke“ enthält die Temperaturen der Knicke auf den bkühlungskurven, bei denen die Kristallisation beendet war. er Mittelwert aus diesen Temperaturen für die Legierungen n 0 bis 70 °/₀ Sb ist 266 ± 4°, derselbe stimmt also mit dem chmelzpunkt des reinen Wismuts, der bei 269° gefunden wurde, nreichend überein. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von)—100 °/₀ Sb, welche in besonderen, hier nicht mitgeteilten Ver-ichen bis 200° aufgenommen wurden, waren jene Knicke nicht ehr wahrzunehmen. Bei diesen Schmelzen kristallisieren also zum chlufs so geringe Mengen, dafs der hierdurch verursachte Wärme-fekt auf der Abkühlungskurve nicht mehr wahrzunehmen ist. Wahr-heinlich ist in diesen Schmelzen die Kristallisation schon beendigt, evor der Schmelzpunkt des Wismuts erreicht ist.

Die beobachteten Temperaturen wurden in folgender Weise orrigiert. Der Schmelzpunkt des Antimons wurde auf der Skala es Zeigergalvanometers bei 622° gefunden. Holborn und Day[1] unden denselben auf der Skala des Luftthermometers bei 630.6°. immt man den Schmelzpunkt des Wismuts zu 269° als richtig an,) ist allen Temperaturen die Korrektion $\Delta t = 0.023\ (t - 269)$ inzuzufügen. Diese Korrektion wurde durchweg angebracht.

Die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation sind für Vismutlösungen mit kleinen Mengen von Antimon von Heycock nd Neville[2] bestimmt worden. Aus ihren Angaben ergibt sich, afs die Erhöhung der Temperatur beginnender Kristallisation urch 1 g Sb auf 100 g Bi im Mittel 5.2° ± 0.1° zwischen den onzentrationen 0.13 und 1.63 g Sb auf 100 g Bi beträgt. Die Er-öhung, welche der erste Zusatz von 0.13 und 1.63 g Sb hervor-ringt, ist um etwa 10 °/₀ kleiner als die durch die folgenden Zu-ätze bewirkten. Das könnte dahin gedeutet werden, dafs Zusätze is zu 0.005 g Sb auf 100 g Bi den Schmelzpunkt des Wismuts twas erniedrigen. In Figur 4 konnte ein eutektischer Punkt, welcher ei einer so geringen Antimonkonzentration liegt, nicht kenntlich emacht werden. Die Kurve *AB*, welche die Abhängigkeit der 'emperaturen des Beginnes der Kristallisation vom Antimongehalt

[1] *Ann. Phys.* 2 (1900), 545.

[2] *Journ. Chem. Soc.* 61 (1892), 896.

Tabelle 2.

Je 50 g Legierung.

Sb-Gehalt in Gewichtsproz.	Temperatur des Beginnes d. Kristallisation nach dem Impfen	Temperatur, bis zu der nach d Unterkühlung d. Temp. ohne Impfung stieg	Temperatur des Wendepunktes	Zeitdauer, währ. der nach dem Impfen d. Temperatur konstant war in Sekund.	Kristallisationszeit	Temperatur des Knicks
100.0	631	627	610	200	235	
95.0	618	617	560	60	205	
90.0	611	602	550	50	215	
85.0	602	597	540	40	165	
80.0	593	587	520	35	130	
75.0	579	576	510	20	115	
Abkühlung ohne Flamme						
70.0	569	565	480	10	95	275
65.0	552	549				260
60.0	540	544	460	10	75	260
50.0		521				
45.0	505	500	440	10	55	260
35.0	473		420	0	25	270
30.0	453			0		
25.0	421		390	0	20	266
20.0	402	403	370	0	12	270
15.0	371		340	0	10	264
10.0	341	331	300	0	5	260
5.0	290			0		260
0.0	269	268	240		335	269

der Schmelzen angibt, sinkt mit abnehmendem Antimongehalt zuerst langsam und dann viel schneller, bei 50 % Antimon scheint sich ein Knick zu finden. Die von H. Gautier bestimmten Temperaturen des Beginnes der Kristallisation sind im Diagramm (Figur 4) durch Kreuze kenntlich gemacht, sie liegen zwischen 60 und 20 % Sb, etwas höher als die jetzt bestimmten, durch Punkte angegebenen Temperaturen.

Die Kurve gibt aber nur die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation an und nicht die Temperaturen, bei denen die anfangs ausgeschiedenen Kristalle mit der Schmelze im Gleichgewicht sind, denn wie oben gezeigt wurde, ändern die ausgeschiedenen Kristalle mit der Zeit ihre Zusammensetzung, indem sie mehr Wismut

aufnehmen. Die Gleichgewichtskurve mufs bei etwas tieferen Temperaturen als die festgestellte Kurve liegen. Denn die ζ-Fläche der nicht absolut stabilen Mischkristalle mit zu wenig Wismut liegt über der ζ-Fläche der absolut stabilen Mischkristalle. infolgedessen wird jene Fläche die ζ-Fläche der Schmelze bei höheren Temperaturen schneiden als diese. Hieraus würde dann ferner folgen, dafs in einer schnell erkalteten Legierung die letzten Kristalle beim Wiedererwärmen bei einer höheren Temperatur verschwinden, als in einer langsam erkalteten Legierung. Die Temperatur, bei der die letzten Kristalle beim Wiedererwärmen verschwinden, wird also von der Geschwindigkeit der Abkühlung abhängen, weil von dieser die Zusammensetzung der Kristalle abhängt.

Die Horizontale Bh gibt die Temperatur, bei der die Kristallisation der Schmelzen, wenn die Temperatur derselben das Kristallisationsintervall in etwa 10 Minuten durchlief, beendigt war. Die Horizontale Bh ist zu steigendem Wismutgehalt hin verdickt gezeichnet, um daran zu erinnern, dafs aus gleichen Mengen der Legierungen mit steigendem Wismutgehalt zum Schlufs wachsende Wismutmengen kristallisieren. Die Temperaturen, bei denen die Kristallisation der Schmelzen mit 70—100 g Sb beendigt ist, konnten bei unseren Versuchsbedingungen nicht ermittelt werden. Ein Knick war auf diesen Abkühlungskurven nicht mehr zu bemerken. Um auch hier das Ende der Kristallisation auf den Abkühlungskurven sichtbar zu machen, müfste man zum Abkühlungsversuch eine bedeutend gröfsere Menge Legierung nehmen. Jedenfalls liegen die Temperaturen, bei denen die ganze Menge gerade kristallisiert ist, auf einer Kurve, welche die Punkte A und h verbindet.

Man unterscheidet drei Zustandsfelder:

1. Das Feld der Schmelzen oberhalb der Kurve AB.

2. Das von den Kurven AB und AhB begrenzte Feld, auf dem die Legierungen aus einem Gemenge von Flüssigkeit und Kristallen bestehen, und 3 das Feld unterhalb der Kurve AhB, auf dem die Legierungen durchweg vollständig kristallisiert sind.

Die Lage der beiden Grenzkurven AB und AhB wird sich mit Verkleinerung der Abkühlungsgeschwindigkeit ändern und zwar wird die Kurve AB etwas hinunter und die Kurve AhB stark hinaufrücken.

Das vorliegende Realdiagramm ist kein Gleichgewichtsdiagramm, sondern es bezieht sich nur auf die Kristallisationsverhältnisse unter

gewissen Abkühlungsbedingungen. Bezüglich des Gleichgewichtsdiagrammes bleibt wegen langsamer Einstellung des Gleichgewichtes gerade die Hauptfrage, ob hier ein Fall von lückenlosem Isomerphismus oder der einer begrenzten Löslichkeit beider Metalle im kristallisierten Zustande vorliegt, offen. Der Knick in der Kurve AB bei 50 % Antimon entspricht vielleicht einem Knick auf der Gleichgewichtskurve. Wenn das der Fall ist, so würde eine begrenzte Mischbarkeit der beiden isomorphen Metalle vorliegen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1904.

e Reaktion zwischen Chlorwasserstoffsäure und Kalium-permanganat in Gegenwart von Ferrichlorid.

Von

JAMES BROWN.[1]

LOEWENTHAL[2] und LENSSEN haben zuerst gezeigt, dafs die Titra-
n von Ferrosalzen durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von
ılorwasserstoffsäure, wie MARGUERITE[3] vorgeschlagen hatte, nicht
t quantitativer Genauigkeit auszuführen ist, weil sich durch Einwirkung
n Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumpermanganat Chlor entwickelt.
n diese Fehlerquelle zu eliminieren, wurde vorgeschlagen, nach-
ıander gleiche Mengen des Ferrosalzes zu titrieren, bis die Ab-
ıungen übereinstimmten.

Die Tendenz zur Entwickelung von Chlor bei Titrationen von
ırrosalz mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Chlorwasser-
ıffsäure im Vergleich mit dem Fehlen einer solchen Tendenz bei
r analogen Titration der Oxalsäure wurde von ZIMMERMANN[4]
klärt unter der Annahme, dafs die Oxydation des Eisens so
hnell verläuft, dafs sich höhere Eisenoxyde als Sesquioxyd bilden,
rch die dann weiteres Eisen oxydiert und Chlor aus Chlorwasser-
ıff frei gemacht wird. Ganz neuerdings erklärte WAGNER[5] die
wähnte Erscheinung durch die Annahme der Bildung einer Ferro-
loridchlorwasserstoffsäure (analog der Chlorplatin- und der Chlorgold-
ure), die leichter durch Permanganat oxydiert werden soll, als
ılorwasserstoffsäure unter den gleichen Bedingungen. Nach neueren
ıtersuchungen[6] hat sich ergeben, dafs auch bei der Titration

[1] Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche über-
gen von J. KOPPEL.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* 1, 329.

[3] *Ann. Chim.* [3] 18, 244.

[4] *Ann. Chem.* 213, 311.

[5] Mafsanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898.

[6] GOOCH und PETERS, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 7, 463.

von Oxalsäure unter den angegebenen Bedingungen tatsächlich ein kleiner Verlust auftritt, der der vorhandenen Menge Chlorwasserstoffsäure proportional ist. Es scheint jedoch, dafs dieser Verlust bei Titrationen von Ferrosalzen gröfser ist als bei der Titration von Oxalsäure unter den gleichen Verhältnissen.

Wagners Untersuchung über die erwähnte Erscheinung ist sehr sorgfältig nachgeprüft worden, wobei sich das folgende ergab: Obgleich, wie Wagner gezeigt hat, mehr Permanganat erforderlich ist, um die Endreaktion gegen gleiche Mengen Oxalsäure hervorzurufen, bei Versuchen, bei denen gleiche Mengen von Permanganat mit einer bestimmten Menge von Normal-Salzsäure und einem gemessenen Volumen von $^1/_{10}$ n. Ferrichlorid digeriert werden, als dort, wo man eine äquivalente Menge $^1/_{10}$ n. Salzsäure an Stelle der $^1/_{10}$ n. Ferrichloridlösung benutzt, variieren die Differenzen doch in weiten Grenzen und verschwinden vollständig, wenn das bei der Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure entstehende Chlor während der Digestion entfernt wird. Wenn also das Chlor eliminiert wird, so ist stets die gleiche Quantität von Permanganat notwendig, die Endreaktion zu erzeugen, einerlei ob Ferrichlorid vorhanden ist oder nicht. Es hat sich auch gezeigt, dafs das Permanganat innerhalb der von Wagner angegebenen Grenzen vollständig zerstört wird und dafs nach einstündigem Digerieren — und in der Tat lange vorher — die Permanganatfarbe vollkommen verschwunden ist und nur die nach der Guyardschen Reaktion gebildeten Manganhydroxyde in der Flüssigkeit zu erkennen sind.

Wagner beschrieb bei seiner Untersuchung keinen besonderen Apparat und machte keine näheren Angaben über die Gröfse der Gefäfse für die Digestion, über die Form des Bades etc.; er erwähnte nur, dafs er einen Rückflufskühler von 60 cm Länge benutzte. Es erwies sich als zweckmäfsig, bei den folgenden Versuchen die Lösungen in einem Kolben von 250 ccm Inhalt in einem Ostwaldschen Thermostaten zu erhitzen.

(Siehe Tabelle I, S. 147.)

Die Versuche aus Tabelle 1 wurden nach den Angaben von Wagner in der folgenden Weise ausgeführt. In einen Kolben von 250 ccm Inhalt wurden 100 ccm Normal-Chlorwasserstoffsäure (eine Lösung von 36.4575 g Säure im Liter) und entweder 9.91 ccm $^1/_{10}$ n. Chlorwasserstoff (hergestellt durch Verdünnung von 100 ccm der Normallösung auf 1 Liter) oder 9.91 ccm von $^1/_{10}$ n. Ferrichlorid-

Tabelle 1.

(9.91 ccm $H_2C_2O_4$ = 20.25 ccm $KMnO_4$).

n./1 HCl ccm	n./10 HCl ccm	n./10 $FeCl_3$ ccm	$KMnO_4$ vor der Digestion ccm	Temp in ° C.	Dauer der Digestion in Min.	n./10 $H_2C_2O_4$ ccm	Bis zur Endreaktion verbrauchtes $KMnO_4$ ccm	Scheinbar während der Digestion verbrauchtes $KMnO_4$ ccm
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.89	5.55
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.11	4.77
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.15	4.81
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.07	4.73
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.13	4.79
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.07	4.73
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.08	4.74
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.02	4.68
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	14.85	4.51
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	14.40	4.06
100	9.91	—	9.91	50	60	9.91	15.05	4.71
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.60	5.26
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.35	5.01
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.32	4.98
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.88	5.54
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.42	5.08
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.45	5.11
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15 95	5.61
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.41	5.07
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.95	5.61
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	16.65	6.31
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.75	5.41
100	—	9.91	9.91	50	60	9.91	15.79	5.45

lösung gebracht. Hierauf fügte man 9.91 ccm einer ungefähr $^1/_{20}$ n. Kaliumpermanganatlösung hinzu, die sorgfältig gegen Ammonoxalat eingestellt war und befestigte die Flasche an einem Rückflufskühler mit Schliff von 60 cm Länge, dessen Durchmesser ungefähr 3 cm betrug. Die Lösung wurde sodann eine Stunde im OSTWALD'schen Thermostaten auf 50° erhitzt. Hierauf fügte man 9,91 ccm einer $^1/_{10}$ n.-Oxalsäurelösung und ein gemessenes Volumen der Permanganatlösung hinzu, bis Rotfärbung eintrat. Die Differenz zwischen dem gesamten Permanganatverbrauch (Permanganat, welches zugesetzt war vor der Digestion, und Permanganat, das zur Titration der Oxalsäure diente) und dem Permanganat, welches der zugesetzten Oxalsäure äquivalent war, gibt nach WAGNER, die während der Digestion verbrauchte Permanganatmenge. Die Resultate dieser Versuche sind in der obenstehenden Tabelle (Tab. I) angeführt.

Es zeigte sich, dafs, obwohl im allgemeinen mehr Permanganat erforderlich war, um die Endreaktion bei den Versuchen mit Ferri-

chlorid hervorzurufen, als in dessen Abwesenheit, die Resultate untereinander stark abweichen, und dafs die scheinbar während der Digestion zerstörten Permanganatmengen unter allen Umständen gröfser sind, als bei den Versuchen WAGNERS unter ähnlichen Bedingungen. Nach den Versuchen in Tab. 1 wurden scheinbar im Mittel 4.73 ccm Permanganat in Abwesenheit von Ferrichlorid und 5.37 ccm in dessen Gegenwart zerstört. Bei WAGNERS Versuchen wurden scheinbar 0.96 ccm Permanganat in Abwesenheit und 1.41 ccm in Gegenwart von Ferrichlorid reduziert.

Da, wie erwähnt, die Permanganatfarbe bei den Versuchen der Tabelle 1 lange vor Beendigung der einstündigen Digestion verschwand, und nur geringe Mengen von Manganhydroxyden, deren Farbe von braun nach schwarz wechselte, in der Flüssigkeit vorhanden waren, schien es wahrscheinlich, dafs während der Digestion mehr Permanganat reduziert wurde, als die Versuche zeigten. Überdies war ein starker Chlorgeruch bei den Versuchen bemerkbar und es schien wahrscheinlich, dafs etwas von dem bei der Reaktion zwischen Permanganat und Chlorwasserstoff entstehenden Chlor sich an der Oxydation der eingeführten Oxalsäure beteiligte, und dafs deswegen beim Austitrieren der Lösung mit Permanganat auf Rot weniger verbraucht wurde, als der nicht von den Manganoxyden oxydierten Oxalsäure entspräche. Es sollte deswegen nach Möglichkeit das Chlor entfernt werden und diesem Zweck wurde ein starker Strom von Kohlensäure oder Luft während des Erhitzens durch die Flüssigkeiten getrieben. Hierdurch ging das Chlor ganz fort und ein Jodkaliumstärkepapier zeigte in dem Kohlensäurestrome keine Reaktion auf Chlor mehr,

Die Versuche der folgenden Tabelle (2), bei denen Ferrichlorid nicht zugegen war, wurden genau wie die von Tab. 1 ausgeführt, jedoch mit der Abänderung, dafs ein starker Kohlensäurestrom, der im KIPPschen Apparat aus Chlorwasserstoff und Marmor erzeugt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorkalcium getrocknet war, während des Digerierens durch die Flüssigkeit hindurch ging.

Da es leichter war, genau 9.90 ccm abzumessen als 9.91 ccm, die von WAGNER angewandt und auch bei den Versuchen der Tab. 1 benutzt wurden, so nahm man bei den folgenden Versuchen das zuerst angegebene Volumen. Man sieht leicht, dafs bei $^1/_{10}$ n. Chlorwasserstoffsäurelösung 0.01 ccm im Vergleich mit den grofsen Mengen der bei dem Versuch benutzten Chlorwasserstoffsäure zu

vernachlässigen sind. Die Resultate dieser Versuche sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	n./1 HCl ccm	n./10 HCl ccm	$KMnO_4$ vor der Digestion ccm	Temp. in ° C.	Dauer der Digestion in Min.	$H_2C_2O_4$ ccm	Zum Austitrieren verbrauchtes $KMnO_4$ ccm	Scheinbar während der Digestion reduziertes $KMnO_4$ ccm
		[9.90 ccm ca. n./10 $H_2C_2O_4$ = 23.52 ccm $KMnO_4$]						
1	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.19	8.57
2	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.10	8.48
3	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.15	8.53
4	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.11	8.49
		[9.90 ccm ca. n./10 $H_2C_2O_4$ = 23.65 ccm $KMnO_4$]						
5	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.15	8.40
6	100	9.90	9.90	50	60	9.90	21.79	8.04
7	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.24	8.49
8	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.21	8.46
9	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.24	8.49
10	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.23	8.48
11	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.25	8.50
12	100	9.90	9.90	50	60	9.90	22.15	8.40
13	100	9.90	19.80	50	60	9.90	19.77	15.92
14	100	9.90	19.80	50	60	9.90	19.83	15.98
15	100	9.90	50.0	50	60	25.00	44.53	34.81
16	100	9.90	50.0	50	60	25.00	44.47	34.75
17	100	9.90	50.0	50	60	25.00	44.44	34.72
18	100	9.90	50.0	50	60	25.00	44.58	34.86

Aus diesen Resultaten kann der Schlufs gezogen werden, dafs die niedrigen Werte für die scheinbar während der Digestion in den Versuchen der Tab. 1 reduzierten Permanganatmengen, wenigstens so weit diese Versuche ohne Ferrichlorid in Betracht kommen, aller Wahrscheinlichkeit nach der oxydierenden Wirkung des noch vorhandenen Chlors auf die Oxalsäure zuzuschreiben sind, und dafs die grofsen Änderungen der Resultate zurückzuführen sind auf die in mehr oder weniger starkem Mafse zurückgehaltenen Chlormengen. Aus den Versuchen 13—18 ergibt sich weiter, dafs viel gröfsere Permanganatmengen als Wagner benutzte, und als bei den Versuchen der Tabelle 1 zur Verwendung kamen, durch die gleiche Salzsäuremenge reduziert werden können, wenn im übrigen Temperatur und Zeitdauer der Reaktion gleich sind; denn bei diesen letzten Versuchen verschwand gleichfalls die Farbe des Permanganats vollständig.

Um festzustellen, ob ein Luftstrom ebenso wirksam zur Austreibung des Chlores ist, wie ein Kohlendioxydstrom, und auch weil

man Luft leichter zur Verfügung hat, wurden die Versuche ausgeführt, wie sie in Tabelle 3 zusammengestellt sind, und zwar genau so, wie die Versuche der Tabelle 2; nur wurde an Stelle der Kohlensäure ein trockener, gereinigter Luftstrom angewendet. Als auch die Wirksamkeit des Luftstromes festgestellt war, benutzte ich wieder Ferrichlorid, um dessen Einfluſs kennen zu lernen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 3.

9.90 ccm ca. n./$_{10}$ $H_2C_2O_4$ = 20.09 ccm $KMnO_4$.

Nr.	n./$_1$ HCl ccm	n./$_{10}$ HCl ccm	n./$_{10}$ $FeCl_3$ ccm	$KMnO_4$-Zusatz vor der Digestion ccm	Temp. in ° C.	Dauer der Digestion in Min.	Bleibende $KMnO_4$-Färbung nach d. Digestion	Prüfung auf Cl nach Digestion	$H_2C_2O_4$ ccm	Verbrauch v. $KMnO_4$ zum Austitrieren ccm	Scheinbar während der Digestion red. $KMnO_4$
1	100	9.90	—	9.90	59	60	—	—	9.90	18.88	8.69
2	100	9.90	—	9.90	50	60	—	—	9.90	18.87	8.68
3	100	9.90	—	9.90	50	60	—	—	9.90	18.80	8.61
4	100	9.90	—	9.90	50	60	—	—	9.90	18.81	8.62
5	100	9.90	—	9.90	50	60	—	—	9.90	18.80	8.61
6	100	9.90	—	9.90	50	60	—	—	9.90	18.82	8.63
7	100	9.90	—	9.90	50	30	—	—	9.90	18.77	8.58
8	100	9.90	—	9.90	50	30	—	zweifelhaft	9.90	18.70	8.51
9	100	9.90	—	9.90	50	15	—	sehr schwach	9.90	18.70	8.51
10	100	9.90	—	9.90	50	15	—	"	9.90	18.68	8.49
11	100	—	9.90	9.90	50	60	—	—	9.90	18 87	8.68
12	100	—	9.90	9.90	50	60	—	—	9.90	18.85	8.66
13	100	—	9.90	9.90	50	60	—	—	9.90	18.81	8.62
14	100	—	9.90	9.90	50	60	—	—	9.90	18.81	8.62
15	100	—	9.90	9.90	50	60	—	—	9.90	18.87	8.68
16	100	—	9.90	9.90	50	60	—	—	9.90	18.85	8.66
17	100	—	9.90	9.90	50	30	—	—	9.90	18.80	8.61
18	100	—	9.90	9.90	50	80	—	zweifelhaft	9.90	18.72	8.53
19	100	—	9.90	9.90	50	15	—	sehr schwach	9.90	18.65	8.46
20	100	—	9.90	9.90	50	15	—	"	9.90	18.67	8.48

Es läſst sich hier wieder die Übereinstimmung der Ergebnisse konstatieren, wenn das ganze Chlor vor Zusatz der Oxalsäure entfernt wird und ebenso die Tatsache, daſs unter diesen Bedingungen immer die gleiche Menge Permanganat für die Endreaktion erforderlich ist, einerlei, ob Ferrichlorid vorhanden ist oder nicht, und daſs demnach während der Digestion im letzteren Falle ebensoviel Permanganat gebraucht wird wie im ersteren.

Auch durch Vergleich der Versuche 8—10 und 18—20, bei denen eine geringe Spur Chlor zurückblieb, mit den Versuchen 1—6 und 11—16, bei denen das Chlor ganz entfernt war, erkennen

wir wieder die oxydierende Wirkung des gelösten Chlors auf die Oxalsäure; denn sogar bei der ersteren Versuchsreihe, wo die Digestion nur 15 oder 30 Minuten dauerte, war die Permanganatfarbe am Ende der Digestion ganz verschwunden. Die Änderungen in den scheinbar reduzierten Permanganatmengen bei den Versuchen der Tabelle 1 sind deswegen zweifellos zurückzuführen auf die Einwirkung des gelösten Chlors. Das „während der Digestion scheinbar reduzierte Kaliumpermanganat" bei den Versuchen der Tabelle 2 und 3, wo das Chlor bei der Digestion vollständig vertrieben wurde, repräsentiert die vollständig zu Mangonochlorid reduzierten Permanganatmengen, während die Differenzen zwischen diesen Beträgen und dem „Permanganat vor der Digestion" den zurückbleibenden Manganoxyden entspricht. Ähnliche Differenzen bei den Versuchen der Tabelle 1 und 3, wo das Chlor nur zum Teil entfernt war, zeigen die zurückbleibenden Manganoxyde und das in Lösung gehaltene Chlor an.

Die gelöste Chlormenge hängt, wenn keinerlei Versuche zur Entfernung derselben gemacht werden, sehr von der Form und Gröfse des bei der Digestion benutzten Kolbens ab und ebenso von den Dimensionen des Rückflufskühlers. Sie variiert auch, je nachdem man während des Versuches den Kolben stärker oder schwächer schüttelt. Es ist deswegen klar, dafs Wagners Versuche keineswegs entscheidend sind für die relativen Mengen des in Gegenwart oder Abwesenheit von Ferrichlorid unter sonst gleichen Bedingungen reduzierten Permanganatmengen; sie zeigen nur an, welche Mengen von Chlor in dem von ihm benutzten Apparat zurückgeblieben sind. denn es ist gezeigt worden, dafs bei allen Versuchen die in den von Wagner angegebenen Grenzen ausgeführt wurden, das Permanganat völlig zerstört wird und etwaige Änderungen in der Menge des scheinbar während der Digestion reduzierten Permanganats verschwinden, wenn das Chlor vollständig ausgeschlossen wird. Die Möglichkeit, dafs das Ferrichlorid bei Titrationen der Oxalsäure mit Permanganat störend wirkt, wird ausgeschlossen durch die Versuche der Tabelle 3, wo wir keine Änderungen finden, einerlei ob Ferrichlorid vorhanden ist oder nicht. Die Ursache der scheinbar gröfseren Permanganatreduktion bei den Versuchen der Tabelle 1 in Gegenwart von Ferrichlorid wird zurzeit einer Untersuchung unterzogen.

Da bei allen bisher ausgeführten Versuchen die Permanganatfarbe vollkommen zerstört wurde, führte ich noch die Versuche der

Tabelle 4.

Nr.	n./1 HCl ccm	n./10 HCl ccm	$KMnN_4$ vor der Digestion ccm	H_2O ccm	Volum bei der Digestion ccm	Temp. ° C.	Dauer d. Digestion in Min.	Bleibende $KMnO_4$-Färbung nach d. Digestion	Chlorprobe nach der Digestion	$H_2C_2O_4$ ccm	$KMnO_4$-Verbrauch zum Austitrieren ccm	Scheinbar während der Digist. reduz. $KMnO_4$ ccm
[40 ccm n./10 $(H_4N)_2C_2O_4$ = 37.64 ccm $KMnO_4$ 100 ccm $H_2C_2O_4$ = 101.40 ccm $KMnO_4$]												
1	100	9.90	100	—	210	50	60	—	schwach	100	59.52	58.12
2	100	9.90	100	—	210	50	60	—	„	100	58.44	57.04
[40 ccm n./10 $(H_4N)_2C_2O_4$ = 18.35 ccm $KMnO_4$, 50 ccm n./5 $H_2C_2O_4$ = 49.26 ccm $KMnO_4$]												
3	100	9.90	50	—	160	50	60	—	—	50	30.72	31.46
4	100	9.90	50	—	160	50	60	—	—	50	30.75	31.49
5	100	9.90	50	—	160	50	60	—	—	50	30.76	31.50
6	100	9.90	50	—	160	50	60	—	—	50	30.78	31.52
7	100	9.90	50	—	160	50	60	—	—	50	30.88	31.62
8	100	9.90	50	50	210	50	60	schwach	schwach	50	27.11	27.85
9	100	9.90	50	50	210	50	60	„	„	50	27.92	28.66
10	100	9.90	50	50	210	50	60	„	„	50	28.52	29.26
11	100	9.90	50	50	210	50	60	„	„	50	28.54	29.28
12	100	9.90	50	50	210	50	60	„	„	50	29.14	29.88
13	100	9.90	50	50	210	50	60	„	„	50	28.98	29.72
14	100	9.90	50	50	210	50	60	„	„	50	28.56	29.30
15	100	9.90	50	50	210	50	60	„	„	50	29.96	30.70
16	100	9.90	50	50	210	50	85	—	sehr schwach	50	29.96	30.70
17	100	9.90	50	50	210	50	60	schwach	schwach	50	30.22	30.96
18	100	9.90	75	—	185	50	60	—	deutlich	50	20.72	46.46
19	100	9.90	50	50	210	50	120	—	—	50	30.31	31.05
20	100	9.90	100	—	210	50	60	deutlich	deutlich	60	19.58	60.47
21	100	9.90	75	50	235	50	220	—	schwach	50	21.84	47.58
22	100	9.90	100	50	260	50	180	deutlich	deutlich	60	10.18	51.07
	2 n./1·HCl											
23	50	9.90	50	—	110	50	60	—	schwach	50	30.23	30.97
24	50	9.90	75	—	135	50	60	—	deutlich	—	—	—
25	50	9.90	75	—	135	50	60	—	„	50	30.69	56.43

Tabelle 4 aus, um nach Möglichkeit festzustellen, wieviel Permanganat durch die bei den Versuchen dei Tabelle 1, 2 und 3 benutzten Chlorwasserstoffmengen unter sonst gleichen Bedingungen in bezug auf Zeit und Temperatur sowie auch bei längerer Zeitdauer zerstört werden könnten. Aus der Oxydation der Oxalsäure durch Chlor bei den früheren Versuchen ergibt sich, dafs ein genaues Mafs der Maximalreduktion des Permanganats in einer gegebenen Zeit nur erhalten werden kann, wenn alles Chlor entfernt wird und gleichzeitig die Permanganatfarbe gerade verschwindet. Diese Bedingung ist schwer zu realisieren; deswegen können die Resultate der Tabelle 4 nur als Näherungswerte betrachtet werden.

Es zeigt sich so, dafs die bei den Versuchen der Tabelle 1, 2 und 3 verwendeten Chlorwasserstoffsäuremengen ungefähr 30 mal soviel Permanganat zerstören können, als dort und bei den Versuchen von Wagner benutzt wurden, wenn im übrigen die Versuchsbedingungen gleich sind. Durch die Anwendung wechselnder Permanganatmengen wurden natürlich Volumenänderungen bedingt, aber eine Volumenzunahme würde aller Wahrscheinlichkeit nach eine Abnahme der relativen Menge des durch eine bestimmte Quantität Chlorwasserstoff reduzierten Permanganats bedingen. In jedem Falle zeigen die Resultate eine weitergehende Reduktion, als bei Wagners Versuchen und bei denen der Tabelle 1, 2 und 3 stattfand.

Aus all diesen Tatsachen mufs der Schlufs gezogen werden, dafs die Versuche Wagners in keiner Weise den katalytischen Einflufs des Ferrichlorides bei der Reaktion von Chlorwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat beweisen und auch nicht für die angenommene Bildung einer Ferrochloridchlorwasserstoffsäure sprechen. Sie zeigen nur an, dafs eine gröfsere oder geringere Menge von Chlor in Lösung zurückgehalten wird und beweisen die gröfsere oder geringere Oxydationswirkung des Chlors auf Oxalsäure in Gegenwart oder Abwesenheit von Ferrichlorid.

Der Verfasser ist Herrn Prof. F. A. Gooch für seine vielen Ratschläge und seinen Beistand bei der Abfassung dieser Abhandlung sehr verpflichtet.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1904.

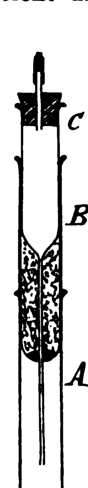
Ein einfacher Apparat zur Bestimmung flüchtiger Substanzen durch Gewichtsverlust.

Von

L. Lehn Kreider.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Von den verschiedenen Apparatenformen, die für die Bestimmung flüchtiger Reaktionsprodukte gebraucht werden, sind einige schwierig zu handhaben und manche erfordern für ihre Konstruktion grofse Geschicklichkeit im Glasblasen. Der hier beschriebene Apparat ist leicht und läfst sich ohne Schwierigkeiten aus drei Reagenzgläsern herstellen, die zusammengesetzt werden, wie in der nebenstehenden Figur gezeichnet ist. Das Reagenzglas *A* bleibt ganz unverändert. *B* hat ein Loch von 1 cm Durchmesser im Boden und pafst dicht in *A* hinein und *C* ist so gewählt, dafs es lose in *B* hineinpafst. *C* ist unten zu einem dünnen Kapillarrohr ausgezogen.



Bei der Benutzung des Apparates wird die Kapillare von *C* durch das Loch von *B* hindurchgesteckt, welches mit Watte ausgefüllt ist. *B* enthält eine 6—8 cm hohe Schicht (etwa $^2/_3$ seines Volumens) von körnigem Calciumchlorid. *B* und *C* werden zusammengestellt wie die Figur zeigt.

In das Reagenzglas *C* pafst ein Stopfen mit einer Durchbohrung, durch die ein kurzes Glasrohr geht, das durch ein Stück Gummischlauch mit Glasstab verschlossen werden kann. Durch Entfernen des Glasstabes und Saugen an dem kurzen Rohr wird die Reagenzlösung in das Glas *C* durch die Kapillare hineingezogen und beim Schliefsen des Kaut-

[1] Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

chukschlauches durch den Glasstab wird das Reagenz in *C* unter tmosphärischem Druck zurückgehalten.

Die Röhren *A* und *B* können so gewählt werden, dafs nur sehr venig von dem entwickelten Produkt zwischen ihnen entweichen kann. Wenn sie nur lose aufeinander passen, so kann ein Paraffinring, der an der Mündung von *A* und *B* mit Hilfe eines heifsen Eisendrahtes herumgeschmolzen wird, eine sichere Verbindung herstellen. Ein sehr zweckmäfsiger Weg, das Paraffin zwischen die beiden Röhren zu bringen, besteht darin, dafs man es zwischen *A* und einem anderen Rohr, welches ebenso wie *B* in *A* pafst, schmilzt und dies Hilfsrohr dann durch drehende Bewegung entfernt, wobei ein Ring zurückbleibt, in den *B* hineinpafst und der beim schwachen Erhitzen bereits eine dichte Verbindung herstellt. Wenn man nach Schlufs jeden Versuches die Röhren *A* und *B* auseinander nimmt, so bleibt ein solcher Paraffinring an seiner Stelle und kann oftmals ohne Erneuerung benutzt werden, wobei man ihm vor jedem Versuch durch Berührung mit einem heifsen Draht wieder anschmilzt.

Bei der Ausführung der Bestimmungen wird die zu untersuchende Substanz auf dem Boden von *A* gewogen. Die verwendete Reagenzlösung (10—15 ccm) wird nach *C* hineingezogen und dort in der beschriebenen Weise festgehalten. Sodann wird das Reagenz-

Tabelle 1.

	Angewandt in g	Gefunden in g	Fehler in g
Calciumkarbonat	0.2000	0.0879	−0.0001
	0.2000	0.0878	−0.0002
	0.2000	0.0879	−0.0001
	0.2000	0.0879	−0.0001
	0.5000	0.2197	−0.0003
	0.5000	0.2196	−0.0004
	0.5000	0.2194	−0.0006
	0.5000	0.2198	−0.0002
	0.5000	0.2197	−0.0003
	0.5000	0.2197	−0.0003
Baryumkarbonat	0.5000	0.1134	−0.0011
	0.5000	0.1137	−0.0005
	0.5000	0.1137	−0.0005
	0.5000	0.1136	−0.0006
Strontiumkarbonat	0.5000	0.1485	−0.0004
	0.5000	0.1486	−0.0003
	0.5000	0.1485	−0.0004

glas A über B gesteckt und die Verbindung in der angegebenen Weise mit Paraffin verschlossen. Schliefslich wird der Apparat gereinigt und gewogen.

Beim Entfernen des Glasstabes aus dem kleinen Rohr in C fliefst die Reagenzlösung von C nach A. Das flüchtige Produkt, welches sich bildet, entweicht nach oben durch das Calciumchlorid, wo es getrocknet wird, und geht aus dem ringförmigen Raum zwischen B und C hinaus. Nach Aufhören der Reaktion wird durch C ein Strom trockener Luft getrieben, um alle flüchtigen Produkte aus dem Apparat zu entfernen, sodann wird der Verschlufs wieder an seine Stelle gebracht und der Apparat nochmals gewogen. Der Gewichtsverlust repräsentiert die Menge des flüchtigen Produktes.

Die Resultate in Tab. 1 lassen die Genauigkeit erkennen, welche man erwarten kann, wenn in diesem Apparat Karbonate mit verdünnter Salzsäure behandelt werden.

In Tabelle 2 sind die Resultate einiger Versuche zusammengestellt, die ausgeführt wurden, um die Gewichte des bei der Einwirkung von Magnesium und Zink auf verdünnte Salzsäure freiwerdenden Wasserstoffs zu bestimmen.

Tabelle 2.

	Angewandt in g	Gefunden in g	Fehler in g
Magnesiummetall	0.1000	0.0087	+0.0003
	0.1000	0.0085	+0.0001
	0.1000	0.0084	±0.0000
	0.1000	0.0084	±0.0000
	0.1000	0.0083	−0.0001
Zinkmetall	0.2000	0.0061	±0.0000
	0.2000	0.0062	+0.0001
	0.2000	0.0062	+0.0001
	0.2000	0.0060	−0.0001
	0.2000	0.0061	±0.0000

Bestimmungen des Stickstoffs aus Harnstoff, Ammoniumoxalat und Ammoniumchlorid durch Einwirkung von Natriumhypobromit sind in der folgenden Tabelle enthalten.

(Siehe Tabelle 3, S. 157.)

Herrn Prof. F. A. Gooch möchte ich für seinen Rat und seine Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Tabelle 3.

	Angewandt in g	Gefunden in g	Fehler in g
Harnstoff	0.1000	0.0469	+0.0003
	0.1000	0.0467	+0.0001
	0.1000	0.0467	+0.0001
	0.1000	0.0468	+0.0002
	0.1000	0.0467	+0.0001
Ammoniumoxalat	0.1000	0.0204	+0.0007
	0.1000	0.0197	±0.0000
	0.1000	0.0198	+0.0001
	0.1000	0.0198	+0.0001
	0.1000	0.0196	−0.0001
Ammoniumchlorid	0.1000	0.0264	+0 0002
	0.1000	0.0265	+0.0003
	0.1000	0.0261	−0.0001
	0.1000	0.0263	+0.0001
	0.1000	0.0261	−0.0001

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1904.

Revision des Atomgewichtes von Kadmium.

Vorläufige Mitteilung: Die Analyse von Kadmiumchlorid.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und MURRAY ARNOLD HINES.[1]

Bei einer kürzlich ausgeführten Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Kadmiumchlorid[2] wurde durch Erhitzen von Kadmium-Ammoniumchlorid im Chlorwasserstoffstrom wasserfreies Kadmiumchlorid von so hoher Reinheit dargestellt, dafs es der Mühe wert schien, das Salz zu einer Atomgewichtsbestimmung für Kadmium zu verwenden. Zwar mangelt es nicht an Angaben über das Atomgewicht dieses Elementes, da mehr als 20 Bestimmungen ausgeführt worden sind, die Zahlen zwischen 111.77 und 112.39 (0 = 16.000 ergeben haben[3].) Von diesen Bestimmungen scheinen die von MORSE und JONES[4] und MORSE und ARBUCKLE[5] über das Verhältnis Cd : CdO, die den Wert 112.38 ergaben, und die von BUCHER[6] über das Verhältnis $CdCl_2 : 2\,AgCl$ und $CdBr_2 : 2\,AgBr$, die zu dem Werte 112.37 und 112.39 führten, die zuverlässigsten zu sein, weswegen auch der internationale Atomgewichtsausschufs den Wert 112.4 in seine Berichte aufgenommen hat. Nach unseren Untersuchungen ist die Zahl für die fragliche Konstante fast ein Zehntel Einheit höher als der angegebene Wert. Eine kritische Besprechung der früheren Bestimmungen soll jedoch unterlassen werden, bis weitere Untersuchungen über diese Frage fertiggestellt sind.

---

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] BAXTER und HINES, *Am. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

[3] CLARKE, Constants of Nature. A Recalculation of Atomic Weights. Smithonian Miscellaneous Collections 1897.

[4] *Am. Chem. Journ.* 14 (1892), 261.

[5] *Am. Chem. Journ.* 20 (1898), 536.

[6] Doctoraldissertation. John Hopkins University, Baltimore 1895.

Reinigung des Materials.

Kadmiumchlorid.

Das allgemeine Verfahren zur Reinigung des Kadmiummaterials bestand in einer fraktionierten Fällung von Kadmiumsulfid. 1 kg metallisches Kadmium wurde in Königswasser gelöst, und die Lösung zur Entfernung von Chlor und Stickstoffoxyden gekocht, filtriert und auf ungefähr 4 Liter verdünnt. Die Lösung enthielt Spuren von Kupfer, Thallium, Nickel, Eisen und Zink. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch die Lösung war die zuerst gefällte Fraktion von Kadmiumsulfid dunkel, fast schwarz gefärbt, was auf Gegenwart von Kupfer und Thallium zurückzuführen ist. Diese Fraktion wurde abfiltriert und verworfen und ebenso entfernten wir eine zweite gröfsere Sulfidfraktion, obgleich sie keine merklichen Mengen von Kupfer und Thallium enthielt. Die dritte Fraktion enthielt alles Sulfid, das durch Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden konnte. Dies war jedoch nicht mehr als der vierte Teil des ursprünglichen Materials, denn die Lösung war sehr stark sauer, zum Teil wegen des beim Auflösen verwendeten grofsen Säureüberschusses und zum Teil wegen der Anreicherung an Säure während der Fällung. Die vom Niederschlag durch Dekantation getrennte Flüssigkeit verdünnten wir auf 16 Liter und erhielten sodann beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff eine vierte Kadmiumfraktion und nach einer weiteren Verdünnung der Lösung noch eine fünfte Fraktion, die fast das gesamte noch in Lösung vorhandene Kadmium enthielt.

Die dritte, vierte und fünfte Fraktion des Sulfids wurden gesondert von Chloriden frei gewaschen. In dem Mafse, wie die Elektrolyten verschwanden, zeigte das Kadmiumsulfid Tendenz, in den kolloidalen Zustand überzugehen, so dafs der Niederschlag nach jedem Auswaschen sehr lange stehen mufste, um sich vollständig abzusetzen, obwohl die Gefäfse mit den Niederschlägen auf einem Dampfbade warm gehalten wurden. Während des Auswaschens ging das ursprünglich feine gelbe Pulver allmählich in eine orangerote kristallinische Modifikation über. Wenn, wie gewöhnlich der Fall war, beide Formen in demselben Gefäfs vorhanden waren, setzte sich die rote Form schnell zu Boden und zeigte eine scharfe Trennungslinie gegen die gelbe Form. Beim dreiwöchentlichen Stehen ging fast das ganze gelbe Sulfid in die rote Modifikation über.

Um das Sulfid von eingeschlossenen und anhängenden Verunreinigungen zu befreien, wurde es wieder gelöst und nochmals ausgefällt. Die rote Form des Sulfids war scheinbar in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, denn in einem Fall wurde das ausgewaschene Sulfid 12 Stunden lang mit der Säure gekocht, ohne dafs eine merkliche Menge in Lösung ging. Schliefslich wurde Salzsäure zur Auflösung des Kadmiumsulfids verwendet. Die Lösung jeder Fraktion wurde auf 8 Liter verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Da auf diese Weise, wegen des grofsen Säureüberschusses nur ein Teil des Kadmiums ausfiel, mufste die Säure z. Tl. mit Ammoniak neutralisiert werden. Hierbei fiel noch Kadmiumsulfid aus, trotzdem aber blieb auch in der Lösung eine beträchtliche Menge Kadmium, denn das Sulfid ist merklich in einer sauren Lösung von Ammoniumchlorid löslich.

Das vor und nach Zusatz von Ammoniak erhaltene Sulfid aus den drei ursprünglichen Fraktionen wurde vereinigt und von Chloriden frei gewaschen. Jede Fraktion lösten wir hierauf in frisch destillierter Salpetersäure und fügten soviel Schwefelsäure hinzu, dafs die Nitrate in Sulfate verwandelt wurden; sodann verdampften wir die Lösungen und erhitzten den Rückstand, bis alle flüchtigen Säuren ausgetrieben waren. Schliefslich wurden die Sulfate dreimal aus wässeriger Lösung umkristallisiert.

Zur Umwandlung des Kadmiumsulfats in Kadmiumchlorid stellten wir zuerst metallisches Kadmium elektrolytisch her. Wir elektrolysierten eine gesättigte Lösung von Kadmiumsulfat mit einer Stromstärke von ungefähr einem Amp. pro Quadratdezimeter einer Platinschale als Kathode, so lange Metallabscheidung stattfand. Nachdem der metallische Niederschlag sorgfältig mit heifsem Wasser ausgewaschen war, bis er keine Sulfate mehr enthielt, wurde er in Salzsäure gelöst, die mit Hilfe eines Platinkühlers destilliert war.

Um das Kadmiumammoniumchlorid $CdCl_2.NH_4Cl$ herzustellen, fügten wir die berechnete Menge Ammoniumchlorid zum Kadmiumchlorid und verdampften die Lösung zur Kristallisation. Dies Ammoniumchlorid hatten wir aus Chlorwasserstoff und Ammoniak hergestellt. Die Chlorwasserstoffsäure war aus Platin destilliert worden. Das Ammoniak war von Aminen befreit und folgendermafsen gereinigt worden: Ammoniumchlorid wurde mit konzentrierter Salpetersäure 20 Stunden gekocht und dann nach der Kristallisation durch Destillation mit Natriumhydroxyd in Ammoniak übergeführt. Die Lösung von reinem Ammoniak wurde in reine Chlorwasserstoff-

säure in einer Platinschale hineindestilliert und die Lösung von Ammoniumchlorid hierauf zur Kristallisation eingedampft.

Das Kadmiumammoniumchlorid kristallisierten wir in einer Platinschale um und zwar achtmal bei der ersten Fraktion und viermal bei der zweiten Fraktion. Die dritte Sulfidfraktion wandelten wir nicht in Doppelchlorid um, weil wir dieses Material bei einer augenblicklich im Gange befindlichen Untersuchung über Kadmiumbromid verwenden. Die erste Fraktion ist bezeichnet als Probe 1 Fraktion 1, die zweite als Probe 1 Fraktion 2.

Eine dritte Probe, die wir bei den Analysen verwendeten, entstammte dem Material, das für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Kadmiumchlorid benutzt worden war. Sie wurde als Probe 2 bezeichnet. Die Reinigungsmethode von Probe 2 war fast genau identisch mit der oben beschriebenen, abgesehen davon, dafs das ursprüngliche Material nicht mit Schwefelwasserstoff fraktioniert war.

Silber.

Bei der Darstellung von reinem Silber verfuhren wir im wesentlichen in derselben Weise, wie es bei den Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium üblich ist. Die verschiedenen Operationen bestanden in einer dreimaligen Fällung des Silbers aus einer stark sauren Lösung von Silbernitrat in Salpetersäure mit einem grofsen Überschufs von Chlorwasserstoffsäure, wobei zwischen den einzelnen Fällungen das Silberchlorid jedesmal durch Invertzucker und Natriumhydroxyd reduziert wurde. Das schliefslich erhaltene metallische Silber schmolzen wir auf Holzkohle in der Gebläseflamme, dann verwandelten wir das geschmolzene Silber in elektrolytische Kristalle und schliefslich schmolzen wir diese in einem Strome von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff in einem Schiffchen von reinem Kalk. Richards und Wells reinigten bei einer neueren Untersuchung über die Reinheit des Silbers dies Metall nach verschiedenen Methoden, wobei sie fanden, dafs das in der angegebenen Weise dargestellte Silber mindestens ebenso rein ist, wie irgend ein anderes Material.[1] Für die vorliegende Untersuchung wurden zwei in gleicher Weise gereinigte Proben verwendet. Die eine war besonders für diese Untersuchung hergestellt und bei den Analysen 4, 5 und 6

[1] Diese Untersuchung soll demnächst von der Carnegie Institution veröffentlicht werden.

benutzt. Die andere bestand aus einem Teil des Materials, das der eine von uns bei einer Untersuchung über das Atomgewicht von Jod verwendet hatte.[1] (Analysen 7, 8 u. 9.)

Methoden der Analyse.

Die Analysenmethode unterschied sich nur wenig von dem bei der Analyse von Halogensalzen bei neueren Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium benutzten Verfahren. Ein Teil des Kadmiumammoniumchlorids erhitzten wir in einem Platinschiffchen in einem Hartglasrohr in reinem, trockenem Wasserstoff, bis das ganze Ammoniumchlorid vertrieben war. Nach dem Abkühlen des Salzes wurde der Chlorwasserstoff durch trockenen Stickstoff und dieser sodann durch trockene Luft verdrängt. Hierauf führten wir das Schiffchen in ein Wägegläschen über und verschlossen dies letztere, ohne dafs das Salz auch nur einen Augenblick der Feuchtigkeit ausgesetzt war; dies geschah mit Hilfe eines Füllapparates, der häufig in den Mitteilungen aus diesem Laboratorium beschrieben worden ist.[2] Nachdem das Wägeglas eine Zeitlang in der Nähe der Wage in einem Exsikkator gestanden hatte, wurde es mit dem Schiffchen und dem Salz gewogen.

Der zum Austreiben des Ammonchlorids aus dem Doppelsalz benutzte Apparat war derselbe, der in der Untersuchung über das spezifische Gewicht des Kadmiumchlorids[3] verwendet worden war. Während des Erhitzens fand stets Sublimation von Kadmiumchlorid statt, und das sublimierte Salz verursachte einige Schwierigkeiten, da es an der Innenseite des Glasrohres hinabflofs und beim Festwerden das Schiffchen an das Rohr festkittete. Aufserdem war das Salz, das der Aufsenseite des Schiffchens anhaftete, in Berührung mit Glas geschmolzen und mufste deswegen unrein sein. Beide Schwierigkeiten wurden dadurch vermieden, dafs wir das Schiffchen auf ein Gerüst von dickem Platindraht setzten. Wenn das Salz noch warm war und während der Chlorwasserstoffstrom das Rohr passierte, wurde das Schiffchen mit Hilfe eines langen Glasstabes von den tragenden Platindrähten herabgestofsen. Unterblieb dies, so haftete das Schiffchen gewöhnlich an den Platindrähten fest durch das Salz, das sich aufsen auf ihm kondensiert hatte.

---

[1] Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **40** (1904), 419.

[2] Richardt u. Parker, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

[3] l. c.

Es ist bereits gezeigt worden, daſs Baryum- und Calciumchlorid nach dem Schmelzen und Erstarren in einer Chlorwasserstoffatmosphäre dies Gas nicht einschlieſsen; denn sie geben neutrale Lösungen. Hieraus ist zu schlieſsen, daſs das Gleiche auch für Kadmiumchlorid zutrifft. Um jedoch diese Folgerung zu prüfen, wurde in Analyse 9 Chlorwasserstoff durch Stickstoff verdrängt, während das Salz noch heiſs war, und bei Analyse 8 erstarrte das Salz, als der Chlorwasserstoff erst z. Tl. durch Stickstoff ersetzt war. Bei einem Versuch, wo der Chlorwasserstoff vollkommen durch Stickstoff verdrängt war, bedeckte sich das Schiffchen mit einem grauen Überzug, der braun wurde und sich schlieſslich beim Erhitzen des Schiffchens verflüchtigte. Diese graue Schicht bestand zweifellos aus metallischem Kadmium, das sich durch Dissoziation von Kadmiumchloriddampf gebiltet hatte. Die gute Übereinstimmung der Resultate der Analysen 8 und 9, mit denen der anderen Analysen, wo das Salz in Chlorwasserstoff abkühlte und erstarrte, lieſs mit Sicherheit erkennen, daſs eine merkliche Menge von Chlorwasserstoff nicht eingeschlossen wurde.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Kadmiumchlorid wurde gezeigt, daſs das in der angegebenen Weise dargestellte Salz kein Ammoniumchlorid enthält. Es ist wahrscheinlich, daſs das Kadmiumchlorid auch keine basische Verbindung enthält, da beim Auflösen in Wasser kein unlösliches Salz verbleibt. Die wässerige Lösung des Salzes enthielt in allen Fällen wenige Zehntel Milligramme einer schwarzen unlöslichen Substanz, die hauptsächlich aus Platin bestand. Die Gegenwart dieses Platins war z. Tl. dadurch bedingt, daſs das Schiffchen etwas angegriffen wurde, wahrscheinlich infolge einer geringen Beimengung von Luft zum Chlorwasserstoff. Der geringe Gewichtsverlust des Schiffchens bei den meisten Analysen konnte nicht den gesamten unlöslichen Rückstand bedingen, der daher z. Tl. aus dem ursprünglichen Material stammen muſste. Ob das Platin aus dem Kühler während der Destillation der Salzsäure oder aus der Schale während der Auflösung des Metalles aufgenommen wurde, ist unsicher. In jedem Falle genügt die Temperatur, auf die das Salz erhitzt wurde, um alle Platini- oder Platinochloride zu zersetzen, und da wir den unlöslichen Rückstand abfiltrierten und wogen und das Gewicht des Salzes sowohl für den Gewichtsverlust des Schiffchens, als für den unlöslichen Rückstand korrigierten, so kann durch das Platin ein wesentlicher Fehler nicht bedingt sein.

Nach dem Wägen des Salzes wurde das Schiffchen in einen Kolben gebracht und das Salz in ungefähr 200 ccm reinstem Wasser gelöst. Das Wägegläschen wurde ausgewaschen und die Waschwässer der Lösung hinzugefügt, sodann wurde diese in den Fällungskolben durch ein feines Filter hineinfiltriert, um die unlösliche Substanz zu sammeln. Filtrierpapier und Rückstand wurden in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt.

Bei den vorläufigen Analysen bestimmten wir das Verhältnis von Kadmiumchlorid zu Silberchlorid durch Zusatz eines geringen Überschusses einer ungefähr 1 $^0/_0$ Silbernitratlösung zur Kadmiumsalzlösung, die durch Verdünnen im Fällungskolben auf ungefähr dieselbe Konzentration gebracht war. Der mit eingeschliffenem Glasstopfen versehene Fällungskolben wurde eine Zeitlang geschüttelt und blieb dann stehen, bis die Lösung klar war. Hierauf wurde das gefällte Silberchlorid in einen Goochtiegel übergeführt, nachdem es 6—8 mal durch Dekantation mit ungefähr 150 ccm einer sehr verdünnten Silbernitratlösung und schliefslich mehrfach mit reinem Wasser ausgewaschen war. Es ist wohl kaum erforderlich zu sagen, dafs die Fällung und Filtration in einem nur mit rotem Licht beleuchteten Raume ausgeführt wurde. Der Tiegel mit dem Niederschlag wurde in einem Luftbade mehrere Stunden auf 130—140^0 erhitzt und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen. Um zu bestimmen, wie viel Feuchtigkeit durch den Niederschlag in jedem Falle zurückgehalten wurde, führten wir ihn in einen sauberen Porzellantiegel über und wogen. Hierauf wurde das Salz durch Erhitzen des kleinen Tiegels in einem gröfseren bedeckten Tiegel geschmolzen und nochmals gewogen. Zwei verschiedene Proben Silberchlorid von den Analysen wurden getrennt in Ammoniak aufgelöst und sodann wieder mit Chlorwasserstoff gefällt. Die Filtrate prüften wir nach dem Eindampfen auf Kadmium, jedoch erhielten wir nur negative Resultate.

Die Bestimmung des Chlorsilbers in den Waschwässern bildete die gröfste Schwierigkeit der Analyse. Zuerst verdampften wir die letzten geringen Waschwassermengen, die aus reinem Wasser erhalten waren, und die allein gelöstes Chlorsilber enthalten konnten, auf ein kleines Volumen und versetzten sie mit Silbernitrat. Der Niederschlag von Chlorsilber wurde zusammen mit dem etwa aus dem Goochtiegel herausgespülten Asbest auf einen kleinen Filter gesammelt, das geglüht und gewogen wurde. Wegen des gemeinschaftlichen Einflusses von organischer Substanz und Licht auf diese

Lösungen fiel das Gewicht des Niederschlages fast stets zu hoch aus. Deswegen verliefsen wir schliefslich diese Methode. Vier vorläufige Versuche, die wir in der angegebenen Weise ausführten, ergaben Zahlen zwischen 112.393 und 112.445 für das Atomgewicht von Kadmium.

Um diesen Fehler zu vermeiden, bestimmten wir in der endgültigen Versuchsreihe, das in den Waschwässern gelöste Silberchlorid durch Fällen des Chlorids in je 25 ccm der Lösung durch überschüssiges Silbernitrat und Vergleich des erzielten Niederschlages im Nephelometer[1] mit dem Niederschlage der aus Chlorwasserstofflösungen von bekanntem Gehalt erzielt wurde. Bei jeder Analyse wurden mindestens zwei Vergleiche ausgeführt.

Das Gewicht des reinen Silbers, das sich mit dem Chlor im Kadmiumchlorid vereinigt, wurde gleichfalls bestimmt. Aus dem Gewicht des Kadmiumchlorids ergab sich durch Rechnung die erforderliche Menge reinen Silbers. Dieses wurde abgewogen und aufgelöst in einen Kolben, der mit einer Säule von Kugeln versehen war, um Verlust an Silber durch Spritzen zu verhindern. Die Auflösung erfolgte in Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt war. Nach dem Lösen des Silbers verdünnten wir die Flüssigkeit etwas und erhitzten, bis sie keine nitrosen Dämpfe mehr enthielt. Hierauf wurde sie weiter verdünnt bis auf 1 % und sodann mit einer 1 %igen Lösung von Kadmiumchlorid im Fällungskolben versetzt; nachdem mehrere Minuten geschüttelt worden war, blieb die Flüssigkeit unter gelegentlichem Schütteln einige Tage stehen, bis sie vollkommen klar geworden war. Teile der Lösung prüften wir hierauf im Nephelometer auf Überschufs an Chlor oder Silber und fügten, wenn notwendig, entweder Silbernitratlösung oder Chlorwasserstofflösung von bekanntem Gehalt hinzu und wiederholten das Schütteln und Prüfen, bis die Mengen von Chlor und Silber in der Lösung äquivalent waren.

Eine Vakuumkorrektion von + 0.000156 g wurde für jedes scheinbare Gramm Kadmiumchlorid, von + 0.00075 g für jedes scheinbare Gramm Silberchlorid und von —0.000031 g für jedes scheinbare Gramm Silber angebracht.

Alle Wägungen wurden durch Substitution mit Taragefäfsen ausgeführt, die den zu wägenden Gefäfsen nach Möglichkeit gleich waren. Die goldplattierten Messinggewichte wurden zweimal sorgfältig auf Hundertstel Milligramm geeicht.

---

[1] Richards u. Wells, *Am. Chem. Journ.* **31** (1904), 235.

Bei den Berechnungen wurde das Atomgewicht des Silbers zu 107.93 und das des Chlors zu 35.473 angenommen nach der neuesten Untersuchung von RICHARDS und WELS.[1]

Reihe 1.

$CdCl_2 : 2 AgCl$.

Nr. der Analyse	Probe von $CdCl_2$	Gewicht des $CdCl_2$ im Vakuum in g	Gewicht des Rückstandes in g	Gewichtsverlust des Schiffchens in g	Gewicht des AgCl im Vakuum in g	Gewichtsverlust beim Schmelzen in g	Gew. des AgCl aus den Waschwässern in g	Gew. des Asbestes aus dem Filtrat in g	Korrig. Gewicht des $CdCl_2$ in g	Korrig. Gewicht des AgCl in g	Atomgewicht des Kadmiums
1[2]	II	5.53496	0.00082	0.00007	8.65045	0.00132	0.00304	0.00139	5.53421	8.65356	112.475
2[2]	I, 1	7.77846	0.00096	0.00008	12.16021	0.00180	0.00254	0.00071	7.77758	12.16166	112.471
3[3]	I, 2	8.87951	0.00034	0.00000	13.88235	0.00030	0.00130	0.00009	8.87917	13.88344	112.481
										Mittel:	112.476

Reihe 2.

$CdCl_2 : 2 Ag$.

Nummer der Analyse	Probe von $CdCl_2$	Gewicht des $CdCl_2$ im Vakuum in g	Gewicht des Rückstandes in g	Gewichtsverlust des Schiffchens in g	Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Gewicht des zugefügten oder abgezogenen Silbers in g	Korrigiertes Gewicht des $CdCl_2$ in g	Korrigiertes Gewicht des Silbers in g	Atomgewicht des Kadmiums
4[2]	I, 2	4.92898	0.00040	0.00003	5.80263	−0.00200	4.92861	5.80063	112.463
5[2]	I, 2	3.86525	0.00057	0.00019	4.54911	−0.00020	3.86487	4.54891	112.454
6[2]	I, 2	5.08571	0.00042	0.00022	5.98549	+0.00020	5.08551	5.98569	112.451
7[3]	I, 1	5.84375	0.00047	0.00007	6.87704	0.00000	5.84335	6.87704	112.468
8[3]	I, 1	5.99963	0.00011	0.00000	7.06084	0.00000	5.99952	7.06084	112.465
9[3]	II	3.73113	0.00021	0.00000	4.39095	0.00000	3.73092	4.39095	112.467
								Mittel:	112.462
								Mittel von Reihe 1 und 2:	112.469

Die gute Übereinstimmung der Resultate bei beiden Versuchsreihen läfst wenig Zweifel über die Identität der verschiedenen Proben, obgleich dieses Material aus verschiedenen Quellen und verschiedenen Fraktionen desselben Materials darstellen. Der ge-

[1] l. c.

[2] Analyse von M. A. HINES.

[3] Analyse von G. P. BAXTER.

ringe Unterschied zwischen den Resultaten der beiden Methoden ist zweifellos zum Teil auf die Schwierigkeit, das Silberchlorid genau zu bestimmen, zurückzuführen, die in erster Linie bedingt ist durch einen Chlorverlust bei der Handhabung und dem Trocknen des Silberchlorids und in zweiter Linie durch die geringe Löslichkeit dieses Stoffes in verdünnten Silbernitratlösungen. In Anbetracht dieser Umstände scheint es, daſs die Resultate der Versuchsreihe 1 etwas zu hoch sind, andererseits ist es wahrscheinlich, daſs der Mittelwert von Reihe 2 etwas zu niedrig ist; denn das Mittel der Versuche 7, 8 und 9, bei denen uns die Erfahrung der früheren Analysen sehr zustatten kam, ist 112.468, also sechs Tausendstel einer Einheit höher als das Mittel der ganzen Versuchsreihe. Der Mittelwert von Reihe 1 und 2 112.47 stellt ohne Zweifel sehr nahezu das wahre Atomgewicht des Kadmiums dar (Ag = 107.93). Wird das Atomgewicht des Silbers bezogen auf Sauerstoff gleich 16.000 zu 107.92 angenommen, wie nach der Untersuchung von Richards und Wells über Chlor wahrscheinlich ist, so wird das Atomgewicht von Kadmium auf 112.46 erniedrigt.

Das Atomgewicht des Kadmiums wird in diesem Laboratorium durch Analysen von Kadmiumbromid weiter untersucht.

Herrn Dr. Wolcott Gibbs und dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University sind wir für die erforderlichen Platingefäſse zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., 31. Dezember 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1905.

Über die Hexaoxyplatinsäure.

Von

I. Bellucci.

Bekanntlich haben die Untersuchungen von Jörgensen[1], Kohlrausch[2], Wagner[3], Hittorf, Salkowski[4] und Miolati[5] sicher festgestellt, daſs das Platinchlorid $PtCl^4$ sich mit zwei Molekeln Wasser verbinden kann, um die zweibasische Säure $[PtCl^4(OH)^2]H^2$ zu bilden, in ganz analoger Weise, wie aus den Verbindungen desselben mit zwei Molekeln Salzsäure die gewöhnliche Chlorplatinwasserstoffsäure $[PtCl^6]H^2$ entsteht, in dem, wie ersichtlich, beide Hydroxyle durch zwei Chloratome ersetzt werden.

Ganz ähnlich wie Platintetrachlorid verhalten sich Platintetrabromid[6] und Tetrajodid[7], welche unter Verbindung mit zwei Molekeln Wasser die betreffenden Säuren

$$[PtBr^4(OH)^2]H^2 \qquad [PtJ^4(OH)^2]H^2$$

bilden.

Aus dem obenerwähnten Verhalten von Platinchlorid gegen Wasser und teilweise aus der Existenz einiger Chlorplatinverbindungen, über deren Konstitution noch eine groſse Unsicherheit herrschte, nahm Miolati als wahrscheinlich an, daſs eine Reihe Säuren existiere, die von der Hexachlorplatinsäure $[PtCl^6]H^2$ ausgehend, unter stufenweiser Ersetzung der Chloratome durch ebensoviele Hydroxyle, bis

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **16** (1877), 345.
[2] *Wied. Ann.* **63** (1897), 423.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 66.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 546.
[5] *Z. anorg. Chem.* **22** (1900), 445.
[6] *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 222.
[7] *Gazz. chim. ital.* **33** (1903), 147.

zur Oxyplatinsäure $[Pt(OH)^6]H^2$ gelangen würde. Hier ist die ganze Reihe zusammengestellt:

$[PtCl^6]H^2$
$[PtCl^5(OH)]^2$
$[PtCl^4(OH)^2]H^2$
$[PtCl^3(OH)^3]H^2$
$[PtCl^2(OH)^4]H^2$
$[PtCl(OH)^5]H^2$
$[Pt(OH)^6]H^2$.

Später wurde die Existenz fast aller Stufen der Reihe experimentell bestätigt. Die Hexachlorplatinsäure war seit lange bekannt,[1] und nach der Tetrachlorplatinsäure $[PtCl^4(OH)^2]H^2$ wurde die Pentachlorplatin- $[PtCl^5(OH)]H^2$,[2] und dann die Monochlorplatinsäure $[PtCl(OH)^5]H^2$[3] identifiziert; später auch die Bichlorplatinsäure $[PtCl^2(OH)^4]H^2$.[4] Es fehlte nur die Trichlorplatinsäure $[PtCl^3(OH)^3]H^2$ und die letzte Stufe der Reihe, die Platinsäure $[Pt(OH)^6]H^2$.

In einer früheren Mitteilung habe ich (loc. cit.) die Monochlorplatinsäure $[PtCl(OH)^5]$ beschrieben. Die nahe Verwandtschaft, durch welche diese mit der Hexaoxyplatinsäure verbunden ist, besonders in Anbetracht ihrer Bildungsweise, lieſsen mir zweckmäſsig scheinen, die letztere einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, auch in der Hoffnung, ein wenig mehr Licht über das Gebiet der Platinate verbreiten zu können, worüber bis heute nur wenige und ungenaue Kenntnisse vorliegen. So konnte ich feststellen, daſs dem Hydrat $PtO^2, 4H^2O$ die Formel der zweibasischen Säure $[Pt(OH)^6]H^2$ zukommt, so daſs es in der Tat die letzte Stufe der obenerwähnten Reihe Chlorplatinsäuren bildet. In der vorliegenden Mitteilung erstatte ich über die Ergebnisse meiner hierauf bezüglichen Untersuchungen Bericht. Zugleich schicke ich hier die wenigen Tatsachen, welche uns bis heute über die Platinate bekannt sind, voraus.

Historischer Teil.

J. W. Döbereiner[5] erhielt durch eine dem Sonnenlicht ausgesetzte Mischung einer Clorplatinwasserstoffsäurelösung $PtCl^6H^2$ mit

[1] Weber, *Pogg. Ann.* **131** (1867), 441.
[2] Miolati und Bellucci, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 209.
[3] Bellucci, *Gazz. chim. Ital.* **33** (1903), 134.
[4] Miolati und Pendini, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 254.
[5] *Pogg. Ann.* **28** (1833), 181.

überschüssigem, kohlensaurem Natrium einen chromgelben Niederschlag, in dem er 0.5—1 % Chlor fand, und betrachtete ihn als Natriumplatinat Na^2O, $3PtO^2$.

Bald darauf nahmen FR. WEISS und FR. DÖBEREINER[1] das Studium des Natriumplatinats wieder auf und stellten fest, daſs es gar kein Chlor, sondern nur Platinoxyd, Natron und Wasser enthielt: sie ermittelten die Formel Na^2O, $3PtO^2$, $6H^2O$.

TOPSÖE[2] erhielt durch Auskochen einer Lösung von Chlorplatinwasserstoffsäure $PtCl^6H^2$ mit überschüssigem Barytwasser das Platinat PtO^3Ba, $4H^2O$. Es sei hier bemerkt, daſs sich zahlreiche Chemiker[3] nach BERZELIUS mit der Wirkung der Wärme oder des Sonnenlichtes auf Mischungen von Chlorplatinwasserstoffsäure mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser beschäftigt haben; jedoch stimmen die Ergebnisse durchaus nicht miteinander überein. In einer früheren Mitteilung,[4] in der ich die Wirkung der erdalkalischen Salze auf die Chlorplatinwasserstoffsäure $PtCl^6H^2$, unter Einfluſs des Sonnenlichtes, untersucht habe, konnte ich erweisen, daſs unter solchen Bedingungen niemals Platinate entstehen, sondern immer chlorhaltige Produkte und zwar die Salze der Monochlorplatinsäure $[PtCl(OH)^5]H^2$, der vorletzten Stufe der obenerwähnten Reihe von Säuren. Weshalb auch die Existenz des Baryumplatinats, von TOPSÖE, unzweifelhaft auszuschlieſsen ist.

Endlich ist auch daran zu erinnern, daſs G. ROUSSEAU,[5] indem er eine Mischung z. B. von Baryumchlorid oder -bromid mit Baryt und Platinchlorid, einige Stunden lang bei 1100° erhitzte, kristallisierte Ba- und Na-Platinate gewonnen hat. Je nach der gröſseren oder geringeren Alkalinität erhielt er folgende Salze: PtO^2, BaO; $2PtO^2$, $3BaO$.

Sehr unbedeutend sind, wie man sieht, die Kenntnisse, die man bis heute über die Platinate besitzt; denn von den auf nassem Wege gewonnenen Salzen, auf welche ich in der vorliegenden Mitteilung mich beschränken werde, bleibt nur das wenig sichere

[1] *Ann. d. Pharm.* **14** (1835), 18.

[2] *Berichte* **1870**, 462.

[3] BERZELLIUS, *Ann. chim. phys.* [1] 87 (1813), 126. — HERSCHEL, *Ann. Pharm.* **3** (1832), 337. — J. W. DÖBEREINER, *Pogg. Ann.* 28 (1833), 180. — W. und FR. DÖBEREINER, *Ann. d. Pharm.* **14** (1839), 18. — FR. DÖBEREINER, *Ann. d. Pharm.* **14** (1835), 252. — JOHANSEN, *Ann. d. Pharm.* **155** (1870), 204. — TOPSÖE, *Ber.* **1870**, 462.

[4] *Gazz. chim. Ital.* **33** (1903), 134.

[5] *Compt. rend.* **109** (1889), 144.

Platinat Na^2O, $3PtO^2$, $6H^2O$ von Weiss und Döbereiner übrig, dessen Formel bis heute in den Lehrbüchern den einzigen bekannten auf nassem Wege gewonnenen Platinattypus vorstellt.

Experimenteller Teil.

Das Hydrat PtO^2, $4H^2O$ wurde nach der von Frémy beschriebenen Methode dargestellt, und zwar durch langes Auskochen einer bestimmten Menge Chlorplatinsäure $PtCl^6H^2$ mit einer überschüssigen Lösung Natriumhydroxyd zu $10\,^0/_0$. Die rotgelbe Färbung der platinischen Lösung geht in eine goldgelbe Farbe über. Die so hergestellte Platinatlösung wird mit Wasser verdünnt, dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäure neutralisiert, und so gewinnt man einen weifsgelblichen Niederschlag, der sich auf den Boden des Gefäfses absetzt.

Der Niederschlag wird durch Dekantation ausgewaschen: aber nach einigen Auswaschungen wird die Absetzung sehr schwierig, und der Niederschlag kann nicht auf einem Filter eingesammelt werden, weil er auch durch das dichteste Filter geht. Um ihn von der Flüssigkeit abzuscheiden, wurde eine kräftige elektrische Zentrifugalmaschine angewendet: in solcher Weise sammelt sich der Niederschlag sehr gut auf dem Boden der Röhre und die Flüssigkeit kann sehr leicht dekantiert werden. Sodann wurde der Niederschlag aus dem Röhrchen herausgezogen und wieder mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur andauernd geschüttelt: dann wieder durch die Zentrifugalmaschine von der Flüssigkeit abgetrennt. Dies Verfahren wurde mehrmals wiederholt; dann wurde der Niederschlag auf einer porösen Platte ausgebreitet und an der Luft getrocknet. So eingetrocknet, erstarrt er in festen, gelblichen, zerbrechlichen Massen, in Wasser unlöslich. In solcher Weise gereinigt, ist er vollkommen frei von Chloriden, enthält nur kleine Mengen Alkali. Die Analysen der Substanz führen zur Bestätigung der Formel PtO^2, $4H^2O$. Um die an der Luft getrocknete Substanz zu analysieren, wurde ein bestimmtes Gewicht derselben in einem Strom trockener Luft geglüht; das sich entwickelnde Wasser in Chlorcalciumröhren eingesammelt und gewogen. Dann wurde der Platinrückstand zweimal gewogen vor und nach Entfernung der kleinen Verunreinigungen von kohlensaurem Natrium durch verdünnte Schwefelsäure. Wir stellen hier die analytischen Ergebnisse zusammen.

I. 0.5328 g Substanz ⟶ 0.3545 g Pt ⟶ 0.3490 g Pt (nach der Auswaschung mit SO^4H^2; 0.0024 g Na^2O = 0.45 %).
II. 0.5966 g Substanz ⟶ 0.3992 g Pt ⟶ 0.3914 g (idem; 0.0034 g Na^2O = 0.57 %) ⟶ 0.1404 g H^2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	PtO^2, $4H^2O$:
Pt	65.49	65.61 %	65.20 %
H^2O	—	23.52 „	24.12 „

Die zwei oben erwähnten Analysen wurden auf zwei verschiedenen Präparate ausgeführt. Es ist fast unmöglich, auch durch langes und wiederholtes Auswaschen, das Alkali vollständig zu entfernen, und nie gelang es mir, das Hydrat PtO^2, $4H^2O$ ganz im Alkali befreit darzustellen. Lothar Wöhler[1] hat vor kurzem in einer sehr schönen Studie über die Platinoxyde beobachtet, dafs das Hydrat PtO^2, $4H^2O$, auch einfach lange an der Luft gelassen, kleine Mengen Wasser langsam verliert. Kurze Zeit bei 100° gehalten, scheint es nur zwei Wassermolekeln zu entwickeln und in $Pt(OH)^4$ überzugehen. Aber durch langes Stehenlassen bei 100° geht die Dishydratierung weiter. Mit dem Wasserverlust nimmt das Hydrat eine immer dunklere Färbung an, bis es ganz schwarz geworden ist. Wöhler sagt, dafs man durch dauerndes Erhitzen bei 100° oder wenig höher das Hydrat PtO^3H^2 gewinnt und dafs es unmöglich ist, die letzte Molekel Wasser vollständig zu entfernen, auch wenn das Hydrat 24 Stunden lang bei 410°—445° erhitzt wird, wodurch die Zersetzung von PtO^2 unter Sauerstoffverlust schon anfängt.

Die letzte Wassermolekel wird nur vollkommen entfernt durch die vollständige Zersetzung von Bioxyd im Platin und Sauerstoff.

Mit der forschreitenden Dishydratation verliert das Hydrat immer mehr seine Löslichkeit in den Säuren und in den alkalinischen Lösungen. Meine Untersuchungen haben hier nur die sehr sorgfältigen Forschungen Wöhlers bestätigen können.

I. Das Hydrat PtO^2, $4H^2O$, besonders wenn es frisch dargestellt und noch feucht ist, löst sich sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur in den wässerigen Lösungen von Natrium- oder Kaliumhydroxyd, wobei die letzteren eine gelbe Färbung annehmen. Bei langsamer Eindämpfung solcher Lösungen auf dem Wasserbade in

[1] *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 436.

Platin- oder Silberschale gewinnt man goldgelbe Kristalle, die um so besser gebildet sind, je mehr die Lösung, woraus sie stammen, alkalisch ist. Wenn die Eindämpfung der Lösung sehr schnell ausgeführt wird, gewinnt man einen fein kristallinischen, pulverigen, gelblichen Niederschlag. Deshalb sind, um schöne Kristalle zu erhalten, wiederholte Versuche erforderlich. Das Kalium- und das Natriumsalz sind in Wasser löslich, und die entstehenden Lösungen sind gelb gefärbt und reagieren stark alkalisch: dagegen sind sie unlöslich in Äthylalkohol. Sie werden durch Absaugung bei der Luftpumpe gereinigt, dann mit kleinen Mengen Wasser (um die in den kohlensauren Alkalien bestehenden Verunreinigungen zu entfernen), und dann mit Äthylalkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion geschüttelt. Durch solches Verfahren kann man die beiden Salze rein gewinnen. Die Analysen der Salze, zuerst über Calciumchlorid dann bei 100° eingetrocknet, führen zu der Annahme, dafs sie als Salze der Säure $[Pt(OH)^6]H^2$ zu betrachten sind, und zwar, dafs ihnen die Formeln $[Pt(OH)^6]K^2$ und $[Pt(OH)^6]Na^2$, anstatt der entsprechenden $PtO^3K^2, 3H^2O$ und $PtO^3Na^2, 3H^2O$, auf Grund der im folgenden zu entwickelnden Beobachtungen, zuzuschreiben sind. Zuerst werde ich die Ergebnisse der auf die beiden Salze bezüglichen Analysen angeben. Die Substanz wurde bei Anwesenheit von Schwefelsäure geglüht: der Rückstand, aus Platin und alkalischem Sulfat bestehend, gewogen; dann nach vollständigem Auswaschen mit Wasser der Rückstand, jetzt nur mehr aus Platin bestehend, nochmals gewogen.

Kaliumsalz $[Pt(OH)^6]K^2$.

I. 0.4658 g Substanz ⟶ 0.4576 g Pt + SO^4K^2 ⟶ 0.2396 g Pt.
II. 0.4190 g Substanz ⟶ 0.4112 g Pt + SO^4K^2 ⟶ 0.2146 g Pt.
III. 0.4094 g Substanz ⟶ 0.2114 g Pt.

	Gefunden:			Berechnet für $[Pt(OH)^6]K^2$:
	I.	II.	III.	
Pt + SO^4K^2	98.22	98.15	—	98.40 %
Pt	51.45	51.22	51.62 %	51.93 „
K	21.01	21.07	—	20.87 „

Natriumsalz $[Pt(OH)^6]Na^2$.

I. 0.4528 g Substanz ⟶ 0.4444 g Pt + SO^4Na^2 ⟶ 0.2535 g Pt.
II. 0.3734 g Substanz ⟶ 0.3653 g Pt + SO^4Na^2 ⟶ 0.2102 g Pt.
III. 0.3738 g Substanz ⟶ 0.2116 g Pt.

	Gefunden:			Berechnet für $[Pt(OH)^6]Na^2$:
	I.	II.	III.	
$Pt + SO^4Na^2$	97.66	97.82	—	98.25 %
Pt	55.98	56.29	56.61 %	56.80 „
Na	13.52	13.47	—	13.44 „

Jetzt müssen wir die Wirkung der Wärme auf beide Platinate in Betracht ziehen. Wie schon gesagt, bei 100° verlieren die Salze, welche nach der Formel $PtO^3Na^2.3H^2O$ drei Molekeln Kristallwasser enthalten, nichts von ihrem Gewicht. Das Kaliumsalz fängt bei 160° Wasser zu verlieren an (nur 0.30 %), und bei 200° verliert es nur 0.37 % Gewicht, während es für $3H^2O$ 14.4 % berechnet wird. Aber schon bei 160°, womit die minimale Temperatur, bei der das Salz Wasser zu verlieren anfängt, bezeichnet wird, kann man in dem Salze das Vorhandensein von beträchtlichen Mengen Karbonat feststellen, deren Quantität mit dem Steigen der Temperatur reichlich zunimmt. Diese Tatsache zeigt deutlich, dafs das Salz gar keine Spur Wasser ohne gleichzeitige Zersetzung verlieren kann, bei welcher das Salz sich in Platinoxyd (oder Pt je nach der Temperatur) und in Kaliumhydroxyd spaltet. Hieraus läfst sich die Richtigkeit der Formel $[Pt(OH)^6]K^2$ herleiten, weil, wenn dem Salze die Formel $PtO^3K^2.3H^2O$ gehörte, müfste die Wirkung der Wärme es von Wasser befreien und es würde daraus das anhydridische Salz entstehen. Wenn man das Salz bei höherer Temperatur erhitzt, ohne es jedoch zu glühen, erhält man einen Rückstand von metallischem Platin, und Kaliumhydroxyd wird frei. Absoluter Äthylalkohol, mit welchem dieser Rückstand behandelt wird, zeigt eine starke alkalische Reaktion.

Ganz identisch verhält sich das Natriumsalz. Nur bei 150—160° fängt es an, merklich an Gewicht zu verlieren und bei 200° verliert es 2.50 %, während für $3H^2O$ 15.76 % berechnet wird. Auch in diesem Falle erscheinen in dem Salze schon bei 150—160° (d. h. der minimalen Temperatur, bei der es an Gewicht zu verlieren anfängt) starke Mengen von Karbonat, die zeigen, wie auch das Natriumsalz gar keine Spur Wasser verlieren kann, ohne sich in Platinoxyd oder Platin und Natriumhydroxyd zu zersetzen. Eine schnellere Erhitzung des Natriumsalzes bei höherer Temperatur liefert grofse Mengen von Natriumhydroxyd und von metallischem Platin.

Es ist also ganz unmöglich, von den zwei Salzen auch nur kleine Mengen Wasser zu entfernen, ohne dafs eine Zersetzung eintritt.

Hieraus folgt, dafs das in den beiden Salzen vorhandene Wasser als Konstitutionswasser, welches die sechs Oxydrile bildet, und nicht als Kristallwasser, wie es die Formel $PtO^3K^2.3H^2O$ bezeichnen würde, zu betrachten ist.

II. Folgende Tatsache spricht auch sehr günstig für die Formel $[Pt(OH)^6]X^2$. Die wässerigen Lösungen der erwähnten Salze, mit einer überschüssigen Silbernitrat- oder Thallonitratlösung behandelt, entfärben sich, während sich die betreffenden Silber- und Thallosalze in Form von amorphen, flockigen Niederschlägen (im Wasser unlöslich, weifs, schwachgelblich), bilden. Wenn dem Kaliumsalze die Formel $[Pt(OH)^6]K^2$ tatsächlich gehört, so müssen wir durch doppelte Umsetzung ein unlösliches, amorphes Silber- oder Thallosalz von der Zusammensetzung $[Pt(OH)^6]X^2$ gewinnen. Wenn dagegen die entsprechende Formel $PtO^3K^2.3H^2O$ die richtige ist, erhält man ein Silber- oder Thallosalz von der Zusammensetzung PtO^3X^2. Die im folgenden mitgeteilten Analysen, die auf dem Silber- und Thallosalz ausgeführt wurden, erwiesen, dafs diesen Salzen die Formeln $[Pt(OH)^6]Ag^2$ und $[Pt(OH)^6]Tl^2$ wirklich gehören.

Das Silber- und das Thallosalz wurden aus der Lösung des Kaliumsalzes durch überschüssige Silber- resp. Thallonitratlösung ausgefällt; die Niederschläge mehrmals mit Wasser durch Dekantation ausgewaschen und auf einem Filter eingesammelt. Vor der Analyse wurden sie auf einer porösen Platte an der Luft, dann bei 100° eingetrocknet.

Silbersalz $[Pt(OH)^6]Ag^2$.

Eingetrocknet sieht es wie ein weifses, schwachgelbliches Pulver aus. Wird es längere Zeit dem Licht ausgesetzt, so nimmt es an der Oberfläche eine bräunliche Färbung an. Die Substanz wurde in einem Strom trockener Luft geglüht: das Wasser in Calciumchloridröhren eingesammelt und gewogen.

I. 0.4934 g Substanz $\longrightarrow$ 0.3934 g $Pt + Ag^2$ $\longrightarrow$ 0.1896 g Pt.
II. 0.4672 g Substanz $\longrightarrow$ 0.3728 g $Pt + Ag^2$ $\longrightarrow$ 0.1804 g Pt.
III. 0.6306 g Substanz $\longrightarrow$ 0.7056 g $Pt + Ag^2$ $\longrightarrow$ 0.0702 g H^2O.

	Gefunden:			Berechnet für $[Pt(OH)^6]Ag^2$:
	I.	II.	III.	
$Pt + Ag^2$	79.72	79.79	80.18 %	80.10 %
Pt	38.44	38.61	—	38.00 „
Ag	41.31	41.18	—	42.10 „
H^2O	—	—	11.14 „	10.74 „

Thallosalz $[Pt(OH)^6]Tl^2$.

Es sieht ganz wie das Silbersalz aus. Das Platin wurde von Thallium abgetrennt durch Erwärmung der Substanz in einem Strom Salzsäure und das flüchtige Thalliumchlorid in üblicher Weise eingesammelt. Der aus Platin bestehende Rückstand und das Thallium als Thalliumjodid wurden gewogen.

I. 0.5100 g Substanz ⟶ 0.1418 g Pt ⟶ 0.4724 g JTl.
II. 0.4966 g Substanz ⟶ 0.1388 g Pt ⟶ 0.4620 g JTl.

	Gefunden:		Berechnet für $[Pt(OH)^6]Tl^2$:
	I.	II.	
Pt	27.81	27.96 %	27.63 %
Tl	57.13	57.38 „	57.90 „

III. Dafs die Formel $PtO^3X^2.3H^2O$ ungenau, dagegen die Formel $[Pt(OH)^6]X^2$ die richtige ist, kann man auch aus einer der möglichen Bildungsweisen dieser Salze herleiten. Wenn man eine Mischung von Chlorplatinsäure $[PtCl^6]H^2$ mit überschüssigem erdalkalischem Wasser dem Sonnenlicht aussetzt, so können daraus, wie ich vor kurzem nachgewiesen habe,[1] die Salze der Monochlorplatinsäure $[PtCl(OH)^5]H^2$ entstehen. Unter solchen Bedingungen werden in der Säure $[PtCl^6]H^2$ durch die Wirkung des erdalkalischen Hydrats nur fünf der sechs Chloratome durch ebensoviele Oxydrile ersetzt. Setzt man jedoch Mischungen von Chlorplatinsäure $[PtCl^6]H^2$ mit überschüssigen Lösungen alkalischer Hydrate (Na, Li) dem Sonnenlicht aus, so erhält man Salze vom Typus $[Pt(OH)^6]X^2$, d. h. die stärkere Wirkung der alkalischen Hydrate ersetzt alle sechs Chloratome der Säure $[PtCl^6]H^2$ durch ebensoviele Oxydrile. In der Tat, wenn man die letzteren Mischungen mit Essigsäure ansäuert, nachdem sie auch nur einige Stunden lang bei hellem Tageslichte gestanden haben, fällt die Säure $[Pt(OH)^6]H^2$ reichlich aus. Andererseits erhält man bei Verdampfung derselben kristallische gelbliche Massen, die, gut gereinigt und von überschüssigem Alkali und alkalischem Chlorid befreit, sich bei der Analyse als Salze der $[Pt(OH)^6]H^2$ Säure ausweisen.

Dies ähnliche Verhalten der alkalischen und erdalkalischen Hydrate der Hexachlorplatinsäure $PtCl^6H^2$ gegenüber scheint mir,

---

[1] *Gazz. chim. Ital.* **33** (1903), 147.

die Konstitution der Platinate nach der Formel $[Pt(OH)^6]X'_2$ vorzüglich zu bestätigen.

IV. Bei Behandlung der Kalium-, Natrium-, Silber- und Thalloplatinate mit Essigsäure wird die ihnen zugrunde liegende Säure $[Pt(OH)^6]H^2$ wieder ausgefällt. Wenn den Platinaten anstatt der Formel $[Pt(OH)^6]X'_2$ die Formel $PtO^3X'_2.3H^2O$ gehörte, so würde die Säure PtO^3H^2 gewonnen werden, nicht aber die Säure $[Pt(OH)^6]H^2$:

$$[Pt(OH)^6]X'_2 \qquad\qquad PtO^3X'_2.3H^2O$$
$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$
$$[Pt(OH)^6]H^2 \qquad\qquad PtO^3H^2$$

die einen weit höheren Hydratationsgrad besitzt, und deren Ursprung gar keine Erklärung finden könnte, wenn man annimmt, daſs in den Platinaten drei Molekeln Wasser als Kristallwasser und nicht als Konstitutionswasser existieren.

Unter dem Einfluſs der Wärme oder des Sonnenlichtes werden also durch die Wirkung der alkalischen Hydrate die sechs Chloratome der Chlorplatinsäure $PtCl^6H^2$ durch ebensoviele Oxydrile ersetzt: es entstehen daraus die Platinate, welche als Derivate der Säure $[Pt(OH)^6]H^2$ betrachtet werden können. Die Methode, welche die Platinate rein liefert und die auch die beste Ausbeute gewährt, besteht in einem langen Auskochen der Lösung der Säure $PtCl^6H^2$ mit überschüssigem Natriumhydroxyd. Es wäre dann nicht schwierig, die Kristallisation des Platinats hervorzurufen: es gelingt aber in diesem Falle nicht, das Platinat vom Alkalichlorid abzutrennen, weil zwischen ihrer Löslichkeit nur ein geringer Unterschied besteht, und die Ausbeute ist ganz minimal. Deshalb ist es viel bequemer, wie schon gesagt, aus der Lösung des Platinats bei gewöhnlicher Temperatur die Säure $[Pt(OH)^6]H^2$ auszufällen, den Niederschlag durch Dekantation aufs beste auszuwaschen, dann, nach Filtration, ihn im alkalischen Hydrate wieder zu lösen. Auch durch Wirkung von Kaliumhydroxyd, anstatt Natriumhydroxyd, auf die Säure $PtCl^6H^2$ wird zuerst das Kaliumchlorplatinat $PtCl^6K^2$ ausgefällt, welches sich dann durch sehr langes Auskochen mit einem starken Hydroxydüberschuſs löst, um das Kaliumplatinat $[Pt(OH)^6]K^2$ zu bilden.

Die in Betracht gezogenen Platinate besitzen den Charakter wirklicher komplexer Salze. So ist das Kaliumplatinat $[Pt(OH)^6]K^2$ nicht nur, wie wir schon gezeigt haben, mit den metallischen Lösungen einer doppelten Umsetzung fähig, sondern es findet sich

auch in den wässerigen selbst verdünnten Lösungen normal dissoziiert. Dies ergibt sich aus den auf den Lösungen von Kaliumplatinat von mir ausgeführten Bestimmungen der äquivalenten Leitfähigkeit, indem ich, von der Verdünnung $v = 32$ l ausgehend, bis $v = 1024$ l fortgeschritten bin. Diese Bestimmungen wurden bei 25° nach den bekannten Methoden gemacht. Die Mittelwerte mehrerer Reihen von Bestimmungen sind, in Ohm-Einheiten ausgedrückt, hier zusammengestellt. Die Werte, welche WALDEN[1] von Bestimmungen äquivalenter Leitfähigkeit auf der Lösung von Kaliumchlorplatinat $PtCl^6K^2$ erhalten hat, habe ich gegenübergestellt.

	$^1/_2$ $[Pt(OH)^6]K^2$		$^1/_2$ $[PtCl^6]K^2$	
v	μ	$\mu\infty$	μ	$\mu\infty$
32	93.7	118.1	116.0	142
64	97.6	116.4	122.3	142.3
128	102.1	117.2	127.3	143.3
256	105.5	116.8	131.2	143.2
512	109.6	117.1	134.4	142.4
1014	113.6	117.4	137.3	142.3
	$\Delta = 19.9$		$\Delta = 21.3$	

Der Wert Δ deutet nach der bekannten Regelmäfsigkeit von OSTWALD[2] und WALDEN[3] an, dafs das Kaliumplatinat $[Pt(OH)^6]K^2$ auch in sehr verdünnter Lösung als Salz einer bibasischen normal dissoziierten Säure existiert und keiner Hydrolyse (bei 25°) unterworfen ist, wie es auch aus der Tatsache hervorgeht, dafs die Leitfähigkeitsbestimmungen auf Lösungen $n/32$ nach langen Zwischenräumen wiederholt immer zu denselben Werten führen. Das Platinat $[Pt(OH)^6]K^2$, und dasselbe gilt von den anderen Platinaten, verhält sich also, bezüglich der Beständigkeit, in ganz analoger Weise wie das Kaliumchlorplatinat $[PtCl^6]K^2$: beide sind nämlich als komplexe Salze zu betrachten.

In der dritten und fünften Reihe sind die Grenzwerte der äquivalenten Leitfähigkeit für die Salze $[Pt(OH)^6]K^2$ und $[PtCl^6]K^2$ berechnet: sie wurden von der betreffenden äquivalenten Leitfähigkeit

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 76.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 75; 2, 843.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 529; 2, 49.

hergeleitet auf Grund der bekannten empirischen Regel $\lambda_\infty = \lambda_v + n\, C_v$. Wenn man von den Grenzwerten der äquivalenten Leitfähigkeit der zwei Salze die Leitfähigkeit des Ions K (bei 25°) abzieht = 74.0, kann man die folgenden Überführungsgeschwindigkeiten der zwei Anione berechnen:

$$^1/_2[PtCl^6] = 68.6\cdot$$
$$^1/_2[Pt(OH)^6] = 43.1.$$

Die Überführungsgeschwindigkeit des $^1/_2[PtCl^4(OH)^2)$ Anions der Tetrachlorplatinsäure $[PtCl^4(OH)^2]H^2$ wurde von Miolati,[1] gleich 61.5 festgestellt, ein Mittelwert zwischen den beiden oben erwähnten, wie es für dieses, gemischte Chloratome- und Oxydrile enthaltende Anion zu erwarten war.

Die grofse Beständigkeit des Platinats wird übrigens durch das Verhalten des Silbersalzes $[Pt(OH)^6]Ag^2$ klar dargelegt. Dieses Salz kann ohne Zersetzung mit Wasser erwärmt werden, während das Silberchlorplatinat $[PtCl^6]Ag^2$, wie bekannt,[2] in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu zersetzen anfängt, so dafs daraus die Tetrachlorplatinsäure $[PtCl^4(OH)^2]H^2$ entsteht. In dieser Beziehung besitzt also das Anion $[Pt(OH)^6]''$ eine gröfsere Beständigkeit als das Anion $[PtCl^6]''$.

Die experimentellen Ergebnisse, auf Grund deren man den Platinaten die Formel $[Pt(OH)^6]X'_2$ anstatt der Formel $PtO^3X'_2$, $3\,H^2O$ zuschreiben mufs, wollen wir hier kurz zusammenfassen.

1. Das Natrium und das Kaliumplatinat $[Pt(OH)^6]Na^2$ und $[Pt(OH^6)K^2$ erleiden bei 100°, auch wenn sie lange Zeit erhitzt werden, keinen Gewichtsverlust. Nur bei 150°—160° fangen sie an, merklich an Gewicht zu verlieren, aber bei derselben Temperatur, nämlich der minimalen, bei der Wasserentwickelung beginnt, spalten sich die Molekeln der zwei Platinate, infolgedessen sich Alkali, Platinoxyd oder metallisches Platin bilden. Sie zeigen also gar keine Neigung zu einem Übergang in den anhydrischen Typus $PtO^3X'_2$, wie zu erwarten wäre, wenn ihnen die Formel $PtO^3X'_2$, $3\,H^2O$ gehörte.

2. Die Bildung aus dem Kaliumsalze durch doppelte Umsetzung ganz unlöslicher amorpher Salze (Ag und Tl'), welche die Formeln

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 22, 458.

[2] Norton, *Journ. prakt. Chem.* 2, 469; 5, 365. — Jörgensen, *Journ. prakt. Chem.* 16, 345. — Miolati, *Z. anorg. Chem.* 22, 445.

$[Pt(OH)^6]Ag^2$ und $[Pt(OH)^6]Tl^2$ (bei 100° beständig) und nicht die Formeln PtO^3Ag^2 und PtO^3Tl^2 besitzen, die man hätte erhalten müssen, wenn dem Platinate die Formel PtO^3K^2, 3 H^2O wirklich gehörte, d. h. drei Molekeln Kristallwasser mit ihm verbunden wären.

3. Ihre Bildungsweise. So gelangt man, wenn man von der Säure $PtCl^6H^2$ mit überschüssigen, erdalkalischen Wassern, unter Wirkung der Wärme oder des direkten Tageslichtes, ausgeht, zu den Salzen der Monochlorplatinsäure $[PtCl(OH)^5]H^2$: ebenso erhält man von derselben Säure mit überschüssigen alkalischen Hydroxyden ausgehend, die Platinate, d. h. die Salze der Platinsäure $[Pt(OH)^6]H^2$.

4. Aus allen Platinaten (Na, K, Ag, Tl'), mit Essigsäure behandelt, fällt die ihnen zugrunde liegende Säure $(Pt(OH)^6]H^2$ aus.

5. Endlich spricht die Existenz der ganzen jetzt vollständigen Reihe von Säuren, welche zu Anfang der vorliegenden Mitteilung zusammengestellt sind, zu Gunsten der Formel $[Pt(OH)^6]X'_2$.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Hexaoxyplatinsäure $[Pt(OH)^6]H^2$ kann als ein Derivat der Hexachlorplatinsäure $[PtCl^6]H^2$, aus der sie tatsächlich entsteht, durch Ersetzung von sechs Chloratomen durch sechs Oxydrile unter Wirkung der alkalischen Hydroxyden, unter dem Einfluſs der Wärme oder des Tageslichtes betrachtet werden. Die Platinate $[Pt(OH)^6]X'_2$ können aber auch auf andere Weise entstehen: ein Punkt, den wir besonders erörten müssen. Wir haben gesehen, daſs die Platinsäure $[Pt(OH)^6]H^2$ wenn sie einige Stunden bei 100° gestanden hat, oder mehrere Tage im Vakuum auf Schwefelsäure gelassen ist, zwei Wassermolekeln verliert und in $Pt(OH)^4$ d. h. in Platinhydroxyd übergeht. Das letztere löst sich nicht mehr in den Lösungen von Kalium- oder Natriumhydroxyd, aber es löst sich sehr leicht und vollständig im geschmolzenen Kalium- oder Natriumhydroxyd. Die Schmelze gibt mit Wasser behandelt, eine Lösung aus der, durch Neutralisation mit Essigsäure, die Säure $[Pt(OH)^6]H^2$ ausfällt, oder beim Eindampfen der gelben Lösung kristallisiert das Kaliumplatinat $[Pt(OH)^6]K^2$. Hieraus folgt, daſs das Platinhydroxyd, wenn es in Kaliumhydroxyd gelöst wird, keine Salze vom Substitutionstypus $(Pt(OX)^4$; $PtO^3X^2)$ hervorbringt, sondern, zu zwei Molekeln Kaliumhydroxyd addiert, ein komplexes Platinat:

$$Pt(OH)^4 + 2\,KOH = [Pt(OH)^6]K^2$$

bildet; in ganz analoger Weise wie das Platinchlorid $PtCl^4$, zu zwei Molekeln Kaliumchlorid addiert, das Kaliumchlorplatinat:

$$PtCl^4 + 2\,KCl = [PtCl^6]K^2$$

erzeugt. So versteht man auch, warum das Platinat $[Pt(OH)^6]K^2$ nicht nur aus der Chlorplatinsäure $PtCl^6H^2$, sondern auch aus $PtCl^4$ entstehen kann.

Von $PtCl^4$ ausgehend, erhält man [1], wenn man die Lösung von Kaliumhydroxyd darauf wirken läfst, zuerst das Hydroxyd:

$$PtCl^4 + 4\,KOH = Pt(OH)^4 + 4\,KCl$$

und dieses löst sich sogleich im Überschufs von Kaliumhydroxyd, um das Platinat:

$$Pt(OH)^4 + 2\,KOH = [Pt(OH)^6]K^2$$

zu bilden. Wir wissen, dafs das Kaliumchlorplatinat $PtCl^6K^2$ durch Wirkung von Kaliumchlorid auf die Hexachlorplatinsäure

$$PtCl^6H^2 + 2\,KCl = PtCl^6K^2 + 2\,HCl$$

entstehen kann. In diesem Falle haben wir eine einfache Umsetzung der sauren Wasserstoffatome. Aber im Falle der Wirkung von Kaliumchlorid auf das Platinchlorid $PtCl^4$

$$PtCl^4 + 2\,KCl = PtCl^6K^2$$

haben wir eine wirkliche Addition nebst Bildung eines komplexen Salzes.

Dasselbe gilt vom Kaliumplatinat $[Pt(OH)^6]K^2$. Dieses kann durch Wirkung von Kaliumhydroxyd auf die Hexaoxyplatinsäure:

$$[Pt(OH)^6]H^2 + 2\,KOH = [Pt(OH^6]K^2 + 2\,H^2O$$

entstehen, oder man kann es gewinnen durch Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Platinhydroxyd:

$$Pt(OH)^4 + 2\,KOH = [Pt(OH)^6]K^2.$$

Beide Verfahren laufen, wie ersichtlich, im Falle der Chlor enthaltenden, wie im Falle der Oxydril enthaltenden Produkte, ganz parallel: daher folgt die vollständige Äquivalenz der Oxydryle und der Chloratome hinsichtlich ihrer alogenischen Funktion und ihrer Fähigkeit komplexe Anionen zu bilden.

Das Platinchlorid kann auch als Chloranhydrid betrachtet werden: mit zwei Molekeln Wasser bildet es die Tetrachlorplatinsäure:

$$PtCl^4 + 2HOH = [PtCl^4(HO)^2]H^2,$$

in ähnlicher Weise bringt es mit zwei Molekeln Chlorwasserstoffsäure die Hexachlorplatinsäure:

$$PtCl^4 + 2HCl = [PtCl^6]H^2$$

hervor. So entsteht auch aus der Verbindung von Platinhydroxyd $Pt(OH)^4$ mit zwei Molekeln Wasser die Hexaoxyplatinsäure:

$$Pt(OH)^4 + 2HOH = [Pt(OH)^6]H^2$$

und bei Verbindung des ersteren mit zwei Molekeln Chlorwasserstoffsäure gewinnt man die Dichlorplatinsäure:

$$Pt(OH)^4 + 2HCl = [Pt(OH)^4Cl^2]H^2.$$

Diese ist, wie schon gesagt, vor einiger Zeit dargestellt worden, jedoch auf andere Weise, als ich es hier unternommen habe; die von mir aufgestellte Bildung läfst sich trotzdem, wenn sie auch noch nicht experimentell bestätigt ist, theoretisch gut erklären.

Daher ist das Platinhydroxyd nicht als ein Hydroxyd zu betrachten, welches, wie andere metallische Hydroxyde, auf nassem Wege Substitutionssalze erzeugen kann. Es ist dagegen als eine Art Anhydrid zu betrachten, welches sich in den Natrium- und Kaliumhydroxyden löst, um, unter Verbindung mit zwei Molekeln derselben, komplexe Platinate zu bilden. Die von mir dargestellten Platinate gehören dem Typus $[Pt(OH)^6]X'_2$ an; womit nicht ausgeschlossen ist, dafs auch andere Platinate, z. B. vom Typus $PtO^3X'_2$ existieren können. Diese kann man z. B. auf trockenem Wege erhalten. So hat Rousseau, wie schon gesagt, auf trockenem Wege ein Baryumplatinat PtO^3Ba, welches dem letztgenannten Typus angehört, dargestellt. Einige können vielleicht auch von den Platinaten $[Pt(OH)^6]X'_2$ durch Wärmewirkung abgeleitet werden:

$$[Pt(OH)^6]X'_2 = PtO^3X'_2 + 3H^2O,$$

wenn sie nicht durch die Wirkung der Wärme zersetzt werden (wie es in der Tat für die Natrium- und Kaliumplatinate geschieht).

Dies neue Verhalten der metallischen, sauere Wirkung besitzenden Hydrate habe ich auch bei den Stannaten völlig bestätigt ge-

funden. Mit Herrn Dr. N. PARRAVAN habe ich eine Untersuchung ausgeführt, die namentlich auf die Konstitution der Stannate gerichtet war. Die kristallographischen Messungen des von mir dargestellten Kaliumplatinats, die von Dr. ZAMBONINI gütigst ausgeführt wurden, zeigen, dafs es als isomorph mit dem von MARIGNAC kristallographisch untersuchten Kaliumstannat betrachtet werden kann.[1] Hier erwähne ich die Resultate, die mir Dr. ZAMBONINI, dem ich meinen besten Dank ausspreche, mitgeteilt hat.

Kristallsystem: rhomboëdrisch

$$(100):(0\bar{1}0) = 74^{0}.50'.$$

Beobachtete Form $\{100\} = \{10\bar{1}1\}$. Die Form der Kristalle ist immer eine regelmäfsig entwickelte rhomboëdrische, jedoch mit mehr oder weniger gebrochenen und unebenen Flächen. Die Spaltbarkeit ist nach der Basis $\{111\} = \{0001\}$ hin schwierig und durchaus nicht leicht zu erhalten, weil die Kristalle ein wenig klastisch sind. Da das verfügbare Material spärlich war und die Kristalle nicht nur trübe sind, sondern auch an der Luft leicht verwittern, so konnte ich keine optischen Untersuchungen ausführen.

Das Kaliumsalz $[Pt(OH)^6]K^2$ ist mit dem entsprechenden, vor vielen Jahren von MARIGNAC beschriebenen Zinnsalze isomorph. In der Tat hat man:

$$(100):(0\bar{1}0) = 75^{0}.60' \quad SnO^3K^2.3H^2O \quad (\text{MARIGNAC})$$
$$= 74^{0}.50' \quad [Pt(OH)^6]K^2.$$

Auch MARIGNACS Zinnsalz spaltet sich nach der Basis hin. Die zwei Salze zeigen in ihrem Habitus einige Verschiedenheiten; denn bei den Kristallen des Platinsalzes habe ich weder die Basis noch das inverse Rhomboëder beobachtet, während dieselben beim Zinnsalze häufig vorkommen.

Dieser Isomorphismus verbunden mit dem bekannten zwischen Kaliumchlorostannat $SnCl^6K^2$ und Kaliumchlorplatinat $PtCl^6K^2$ bestehenden Isomorphismus[2] und einige analoge Seiten des chemischen Verhaltens der Zinn- und Platinverbindungen haben uns zur Untersuchung der Konstitution der Stannate veranlasst.

Betrachtet man folgende Formeln:

---

[1] MARIGNAC, Oeuvres complètes I, p. 645.

[2] RAMMELSBERG, Handbuch kristallogr.-physik. Chemie 1881, S. 280.

$PtCl^6K^2$	$SnCl^6K^2$	isomorphe
$Pt(OH)^6K^2$	$SnO^3K^2.3H^2O$	„

so ist sehr wahrscheinlich, dafs auch den Stannaten anstatt der Formel $SnO^3X_2'.3H^2O$ die Formel $[Sn(OH)^6]X'_2$ zuzuschreiben sei. In einer baldigen Mitteilung werden wir über unsere Untersuchungen berichten, die meine Voraussetzung vollständig bestätigt und uns auch für die Stannate die Formel $[Sn(OH)^6]X'_2$ anstatt der früheren $SnO^3X'_2.3H^2O$ festzustellen erlaubt haben.

Roma, Istituto di chimica generale della R. Universitá.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Januar 1905.

Zur Kenntnis des Natriumamids.

Von

FRITZ EPHRAIM.

Bekanntlich wird Natriumamid seit einigen Jahren zum Zwecke organischer Synthesen in grofsem Mafsstabe dargestellt.[1] Trotzdem ist die Kenntnis der chemischen Eigenschaften dieses überaus reaktionsfähigen Körpers bisher eine ziemlich mangelhafte, und besonders seine Einwirkung auf anorganische Substanzen noch wenig studiert.

DRECHSEL[2] hat gefunden, dafs Natriumamid sich beim Liegen in lufthaltigen Gefäfsen mit einer Kruste von Natriumnitrit überzieht. Ferner ist festgestellt, dafs sich das Natriumamid beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur in seine Elemente zerlegt,[3] dafs es in geschmolzenem Zustande metallisches Natrium zu einer blauen Flüssigkeit löst, sodann, dafs Chlorwasserstoffsäure damit Natriumchlorid und Ammoniumchlorid bildet. Weiterhin hat man noch die Einwirkung von Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure untersucht.[4] Wenn schliefslich noch die bekannte Darstellung des Natriumnitrids aus Natriumamid und Stickoxydul[5] erwähnt wird, so sind die bisherigen Kenntnisse, welche wir von der Amidverbindung des Natriums bez. ihrer Einwirkug auf anorganische Körper besitzen, erschöpft.[6]

---

[1] Z. B.: D.R.P. 117623 der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt.

[2] DRECHSEL, *Ber.* **20**, 1456.

[3] TITHERLEY, *Journ. Chem. Soc.* **65**, 504; **71**, 460. — MENTREL, Diss., Nancy, 1902.

[4] BEILSTEIN und GEUTHER, *Lieb. Ann.* **108**, 88. — KRÜGER und DRECHSEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **21**, 77.

[5] WISLICENUS, *Ber.* **25**, 2084.

[6] Reaktionen des Natriumamids mit organischen Substanzen sind von verschiedenen Forschern studiert worden.

Eine in jüngster Zeit erschienene Arbeit von W. PHILIPS WINTER[1] veranlaſst mich nun, einige Beobachtungen zu veröffentlichen, welche ich bezüglich der Einwirkung des Natriumamids auf anorganische Substanzen gemacht habe. Dieser hat nämlich die Reaktion des Natriumamids einerseits mit Wasser, andererseits mit Phosphorpentachlorid und mit Phosphor in ausführlicher Weise studiert.

Die hier zunächst zu beschreibenden Versuche wurden ursprünglich in der Absicht angestellt, durch Einwirkung von Halogen oder Schwefel auf Natriumamid direkt zu wasserfreiem Hydrazin zu kommen, und zwar nach den Gleichungen:

$$2\,NaNH_2 + Br_2 = 2\,NaBr + NH_2NH_2, \text{ resp.}$$
$$2\,NaNH_2 + S = Na_2S + NH_2NH_2.$$

Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt; Natriumamid reagiert zwar mit Schwefel wie mit Halogenen recht energisch, jedoch in anderer Richtung. Wie aus der im experimentellen Teil mitgeteilten quantitativen Untersuchung der Spaltungsprodukte hervorgeht, scheint sich auch intermediär Hydrazin nicht zu bilden.

In zweiter Linie wurde die Einwirkung fein verteilter **Metalle** auf schmelzendes Natriumamid studiert. Von den in den Kreis der Untersuchung gezogenen Metallen reagierte nur das Magnesium energisch, indem es unter sehr heftiger Reaktion in Magnesiumnitrid, Mg_3N_2, verwandelt wurde. Kupfer, Zinn, Eisen und Silber blieben ohne Einwirkung.

Sehr energisch verläuft dagegen die Umsetzung des Natriumamids mit Metallsalzen. Das Natriumamid erwies sich als ein auſserordentlich starkes Reduktionsmittel. So reduziert es z. B. die Chloride der Schwermetalle, teilweise schon in der Kälte, bei gelindem Zusammenreiben explosionsartig zu Metall. Ebenso kann man die Sulfate der Schwermetalle durch Zusammenschmelzen mit Natriumamid in Metall verwandeln, während die auf diese Weise nicht reduzierbaren Sulfate der Alkalien usw. wenigstens in Sulfide übergeführt werden. Nitrate reagieren gleichfalls höchst energisch; ein Gemisch von Salpeter mit Natriumamid verpufft beim Erhitzen mit groſser Gewalt, während es bei Schwermetallnitraten gelingt, die Reaktion zu mäſsigen. Auch hier resultiert regulinisches Metall. In ganz gleicher Weise können auch die Phosphate der Schwermetalle zu Metall reduziert werden. Eine Bildung von Phosphid

[1] W. PH. WINTER, *Journ. Am. Chem. Soc.* **26**, 1484.

indet hierbei nur in sehr geringem Mafse statt, konnte jedoch zuweilen konstatiert werden, z. B. beim Eisen. Anders verläuft die Reaktion bei den Erdkaliphosphaten; sie setzen sich nur unvollkommen um, und zwar in der Weise, dafs Natriumphosphat entsteht. Borate von Schwermetallen ergeben gleichfalls Metall; Natriumborat dagegen wurde wenig verändert, es bildet sich in minimaler Menge Borstickstoff. Kaliumchlorat explodiert beim Zusammenreiben, Kaliumchromat wird unvollkommen, Kaliumvanadat gar nicht reduziert. Natriumsilikat reagiert gleichfalls nicht.

Oxyde von Schwermetallen werden sehr glatt zu Metall reduziert. Nur beim Zinndioxyd konnte keine Reaktion beobachtet werden. Ferner sind ohne Einwirkung die Oxyde des Calciums, Magnesiums und Aluminiums. Dagegen werden die Schmermetallsulfide mit grofser Leichtigkeit in Metall verwandelt.

Das Natriumamid ist also ein ganz vorzügliches Reduktionsmittel, mit Hilfe dessen man aus fast allen Schwermetallverbindungen das Metall gewinnen kann.

Bemerkenswert ist fernerhin die grofse Begierde, mit welcher das Natriumamid solchen Verbindungen, welche die Elemente des Wassers enthalten, Wasser entreifst. So werden alle Schwermetallhydroxyde schon beim Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur in Metalloxyde verwandelt; kristallwasserhaltige Salze werden unter denselben Bedingungen zuerst in wasserfreie verwandelt, das hierbei entstehende Natriumhydroxyd gibt alsdann in zweiter Reaktion Hydroxyd, welches sich weiterhin bei Gegenwart von genügend Natriumamid in Oxyd verwandelt.

Sulfurylchlorid reagiert mit Natriumamid unter Feuererscheinung und Explosion. Es ist vorläufig nicht gelungen, die Reaktion durch Zufügen eines Verdünnungsmittels zu mäfsigen. Mit dem doppelten Volum Benzol verdünntes Sulfurylchlorid reagiert überhaupt nicht mehr mit Natriumamid. — Über die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Natriumamid hat W. Ph. Winter[1] berichtet.

Schweflige Säure reagiert nicht, Vanadinpentoxyd fast nicht mit Natriumamid. Die Reaktion von Kieselsäure und Borsäure mit Natriumamid hat Titherley[1] bereits studiert. Bei längerem Erhitzen mit der ersteren erhielt er Natriumsilikat und Siliciumnitrid, mit der letzteren Natriumborat und Bornitrid. Seine Resultate konnten bestätigt werden.

---

[1] l. c.

Experimentelles.

I. Einwirkung von Natriumamid auf Elemente.

1. Schwefel.

Ein Stückchen Natriumamid reagiert mit geschmolzenem Schwefel, welcher sich im ersten Stadium der Dünnflüssigkeit befindet, unter lebhafter Gasentwickelung. Häufig steigert sich durch die Reaktionswärme die Temperatur derart, dafs schliefslich Explosion unter Feuererscheinung stattfindet. Diese tritt sofort ein, wenn man Natriumamid auf hoch erhitzten Schwefel wirft.

Der Verlauf der Reaktion kann wegen ihrer Heftigkeit in dieser Weise nicht studiert werden; die Einwirkung läfst sich aber mäfsigen, wenn man den Schwefel in gelöster Form zur Anwendung bringt, und zwar erwies sich als geeignetstes Lösungsmittel das Xylol, welches in der Hitze grofse Mengen von Schwefel auflöst und die Anwendung ziemlich hoher Temperaturen gestattet, denn in der Kälte oder in gelinder Wärme reagiert der gelöste Schwefel kaum mit Natriumamid.

Suspendiert man in einem Fraktionierkölbchen ein Mol. gepulvertes Natriumamid mit einem Überschufs von Schwefel (ca. 3 Mol.) in Xylol, und erhitzt letzteres zu gelindem Sieden, so löst sich der Schwefel auf und es tritt lebhafte Gasentwickelung ein. Das Natriumamid verwandelt sich dabei in eine braune, ziemlich voluminöse bröckelige Masse. Das entweichende Gas wurde in einem Eudiometer über Wasser aufgefangen, durch Überführung in eine Phosphorpipette wurde sein Gehalt an Sauerstoff bestimmt und daraus die Menge der beigemengten Luft berechnet. Nach Abzug der so gefundenen Luftmenge wurde der Gasrest analysiert; er erwies sich als reiner Stickstoff; von der Wasserfüllung des Eudiometers war Ammoniak absorbiert worden. Das Verhältnis des entwickelten Stickstoffs zu dem entwickelten Ammoniak ist nicht ganz konstant, je länger der Versuch fortgesetzt wurde, um so reicher war das sich entwickelnde Gas an Ammoniak.

Bei drei verschiedenen Versuchen enthielt das entwickelte Gas:

I.	II.	III.
NH_3: 0.1156 g	NH_3: 0.1186 g	NH_3: 0.0897 g
N: 0.0158 g	N: 0.0113 g	N: 0.0061 g.

Wenn bei der Reaktion der ganze Stickstoff und der ganze Wasserstoff des Natriumamids glatt in Gestalt von Ammoniak und

Stickstoff entweichen würde, so müfste das Verhältnis $NH_3 : N$ sich verhalten wie 2 : 1, denn

$$6 -NH_2 = 4NH_3 + 2N.$$

Wie man aber aus obigen Zahlen sieht, entweicht verhältnismäfsig zu wenig Stickstoff. Es würde am nächsten liegen, anzunehmen, dafs der Rest des Stickstoffs als Schwefelstickstoff oder in Gestalt eines Natriumnitrids in dem festen Reaktionsprodukt zurückbleibt. Dafs erstere Annahme unrichtig ist, wurde durch Extraktion des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff nachgewiesen. Die Bildung von Natriumnitrid konnte jedoch ebensowenig mit Sicherheit festgestellt werden. Allerdings würde dafür sprechen, dafs das Reaktionsprodukt auch nach mehrfach erneuter Behandlung mit gelöstem Schwefel, bis eine Gasentwickelung nicht mehr eintritt, beim Eintragen in Wasser ganz erhebliche Mengen von Ammoniak entwickelt, die so reichlich sind, dafs sie wohl kaum allein unangegriffenem Natriumamid ihre Entstehung verdanken.

Die wässerige Lösung dieses festen Reaktionsproduktes ist dunkelbraun und enthält Natrium- und Ammoniumpolysulfid in grofser Menge.

Schwefel reagiert also mit Natriumamid unter Entwickelung von viel Ammoniak, wenig Stickstoff, Bildung von Alkalipolysulfid, wahrscheinlich aber auch noch einer stickstoffreichen Substanz.

2. Brom.

Suspendiert man feingepulvertes Natriumamid in Benzol und fügt Brom hinzu, so tritt alsbald Erwärmung und Gasentwickelung ein, und die Reaktion steigert sich in kurzer Zeit zu heftigem Sieden. Sie läfst sich jedoch selbst bei einem Überschufs von Brom nur schwer ganz zu Ende führen, da wohl ein Teil des Natriumamids von den entstehenden Salzen umhüllt und so der Reaktion entzogen wird.

Zur quantitativen Untersuchung der Umsetzung wurde der Versuch in einem Fraktionierkölbchen vorgenommen, durch dessen Hals das Brom durch einen Tropftrichter in dem Mafse zugetropft wurde, wie es verbraucht wurde. Das Ansatzrohr des Kölbchens war direkt mit einem mit Wasser gefüllten Eudiometer verbunden. — Der erste Tropfen Brom braucht einige Zeit bis zum Verschwinden, ist die Reaktion erst einmal im Gang, so wird das Brom rasch verbraucht.

Es treten dann in der Flüssigkeit sofort Flocken eines weifsen Salzes auf, welches sich als ein Gemisch von Natriumbromid und Ammoniumbromid erwies. Das entweichende Gas bestand, nach Abzug der beigemengten Luft, aus reinem Stickstoff und war gänzlich frei von Ammoniak. Man könnte daher die Reaktion zwischen Natriumamid und Brom derart deuten, dafs man zunächst, ähnlich wie bei der Reaktion mit Schwefel, Bildung von Stickstoff, Ammoniak und Bromnatrium annimmt. In diesem Falle wird jedoch das Ammoniak durch überschüssiges Brom in Stickstoff und Bromwasserstoff zersetzt, von denen der letztere dann eine weitere Menge Natriumamid nach der Gleichung:

$$2\,HBr + NaNH_2 = NaBr + NH_4Br.$$

Diejenige Gleichung, welche am kürzesten das Auftreten der drei Reaktionsprodukte: Bromnatrium, Bromammonium und Stickstoff zu erklären imstande wäre, ist die folgende:

$$2\,NaNH_2 + 3\,Br = 2\,NaBr + N + NH_4Br.$$

3. Jod.

Jod reagiert mit Natriumamid ähnlich wie Brom, jedoch weniger energisch, und mit dem Unterschied, dafs nur Jodnatrium, nicht aber Jodammonium gebildet wird, wogegen sich in den entweichenden Gasen aufser Stickstoff auch Ammoniak befindet. Trägt man in eine benzolische Suspension von Natriumamid in kleinen Portionen Jod ein, so erfolgt bald Entfärbung der Lösung unter Gasentwickelung. Mit der Zeit wird die Reaktion sehr träge, und es werden Tage beansprucht, bis Entfärbung eingetreten ist. Fügt man jedoch anfangs Jod gleich in gröfseren Portionen hinzu, so tritt Selbsterwärmung ein, die sich sogar zu heftigem Sieden des Benzols steigern kann. Auch so aber dauert der quantitative Verbrauch des Jods lange Zeit, aber die Reaktion ist quantitativ durchführbar in der Weise, dafs auf ein Mol. Natriumamid genau ein Atom Jod verbraucht wird. Es bildet sich hierbei ein festes Reaktionsprodukt, welches nach dem Umkristallisieren aus Wasser aus reinem Natriumjodid bestand.

Bildung von Hydrazin oder Jodstickstoff konnte niemals beobachtet werden; das Fehlen des letzteren mufs als einigermafsen auffällig bezeichnet werden, da ja während der Reaktion Ammoniakgas mit überschüssigem gelösten Jod zusammentrifft.

4. Magnesium.

Erhitzt man ein Gemisch von Magnesiumpulver mit gepulvertem Natriumamid im Reagenzglase, so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung. Beschränkt man den Luftzutritt, indem man die Mischung in ein langes, einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen vom Durchmesser ca. 5 mm einführt, und den der Öffnung zunächst liegenden Teil zuerst mit einem Bunsenbrenner erhitzt, so läfst sich die Reaktion regeln. Sie schreitet, einmal eingeleitet, ohne äufsere Wärmezufuhr unter starker Wärmeentbindung aber ohne Feuererscheinung, deutlich sichtbar bis zum Ende der Röhre fort. Dabei entweicht ein Gasgemisch, welches aus Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff besteht, und zwar enthielten nach Absorption des Ammoniaks

72.8 ccm des Gases: 60.4 ccm Wasserstoff und 12.4 ccm Stickstoff.

Man sieht aus diesen Zahlen, dafs ein grofser Teil des Stickstoffs in dem festen Reaktionsprodukt zurückbleibt. Dieses Reaktionsprodukt hat graugrüne Farbe, entzündet sich, wenn es noch nicht ganz erkaltet an die Luft gebracht wird, von selbst, und verglüht dabei langsam mit gelber Flamme unter Entwickelung eines weifsen Rauches. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich gleichfalls unter Entwickelung von Ammoniak und Wasserstoff. Auch wenn ein sehr grofser Überschufs von Magnesiumpulver verwandt wird, so dafs sicher kein unverbrauchtes Natriumamid mehr zurückbleibt, entwickelt das Reaktionsprodukt mit Wasser reichlich Ammoniak.

Diese Reaktionen deuten darauf hin, dafs sich Magnesium und Natriumamid unter Bildung von Magnesiumnitrid und freiem Natriummetall umsetzen, während Wasserstoff frei wird. Dafs sich in den bei der Reaktion freiwerdenden Gasen auch etwas Stickstoff und Ammoniak befinden, erklärt sich durch Zersetzung des überschüssig angewandten Natriumamids bei der hohen Reaktionstemperatur. —

Eisen-, Zinn-, Kupfer- und Silberpulver in gleicher Weise wie Magnesium mit Natriumamid behandelt, traten nicht in Reaktion.

II. Oxyde.

Die folgenden Reaktionen wurden, wenn nicht anders bemerkt, in der Weise vorgenommen, dafs die zu untersuchende Substanz im Mörser rasch mit gepulvertem Natriumamid vertrieben und dann in

ein an einem Ende zugeschmolzenes, ca. 15 cm langes und $^1/_2$ cm weites Glasröhrchen eingefüllt wurde. Mit der Erhitzung wurde an dem der Öffnung des Röhrchens zunächst liegendem Teile der Substanz begonnen, und falls die Reaktion nicht von selbst weiter ging, allmählich zu dem zugeschmolzenen Teile der Röhre vorgeschritten. Bei dieser Art der Untersuchung reagierten die folgenden Oxyde mit Natriumamid nicht: Kieselsäureanhydrid, Aluminiumoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Zinndioxyd. Bei einer längeren und dadurch intensiveren Einwirkung von geschmolzenem Natriumamid auf Kieselsäureanhydrid hat THITERLEY dagegen Bildung von Siliciumnitrid und Natriumsilicat nachweisen können.

Borsäureanhydrid. Bei längerem Zusammenschmelzen mit Natriumamid hat THITERLEY Bildung von Natriumborat und Bornitrid beobachtet. Glüht man in der oben beschriebenen Weise Borsäureanhydrid stark mit dem vierfachen Gewicht Natriumamid, so erhält man einen dunkelbraunen Beschlag in sehr geringer Menge auf der Röhre, welcher wohl aus Bor bestand. Eine einigermaſsen beträchtliche Reaktion trat jedoch nicht ein, das Anhydrid verwandelte sich der Hauptsache nach in Natriumborat und beim Auflösen der Schmelze in Wasser hinterblieb in geringer Menge, ganz wie THITERLEY es beobachtete, Bornitrid als weiſses Pulver, das jedoch nur in ziemlich geringer Menge erhalten wurde.

Bleioxyd. Wird zu metallischem Blei reduziert. Die Reaktion geht, einmal eingeleitet, nicht von selbst weiter, sondern muſs durch starkes Erhitzen unterstützt werden. Angewandt wurden auf ein Mol. Bleioxyd ca. drei Mol. Natriumamid. Zerschlägt man nach dem Erkalten die Röhre und wirft den Inhalt derselben in Wasser, so zersetzt sich das noch unangegriffene Amid und das ausgeschmolzene Blei bleibt in Gestalt sehr kleiner Metallkügelchen zurück, doch ist die Reaktionstemperatur, bei welcher die Zersetzung des Natriumamids eintritt, nicht hoch genug, um es zum völligen Zusammenschmelzen zu bringen, weshalb sich neben diesen Metallkügelchen ein Teil des Bleis auch in Form eines schwarzgrauen Pulvers ausscheidet.

Kupferoxyd, in gleicher Weise mit Natriumamid behandelt, wird glatt zu metallischem Kupfer reduziert. Dieses schmilzt wegen des höheren Schmelzpunktes des Kupfers nicht zu Kugeln zusammen, sondern bildet nach dem Auslaugen des überschüssigen Natriumamids und seiner Zersetzungsprodukte mit Wasser eine schwammige, aber fest zusammenhängende rotbraune Masse, welche die Gestalt des

Röhrchens beibehält. Das so erhaltene Kupfer ist frei von Oxyden oder Nitriden, wie folgende Analyse zeigt:

0.1142 g Cu verbrauchten 17.75 ccm $^1/_{10}$n. NH_4CNS, entsprechend 0.1140 g reinem Kupfer.

Kadmiumoxyd (ca. 2 g), reagiert mit Natriumamid (ca. 2.5 g) nicht besonders heftig. Der nach Beendigung der Reaktion grauweifse, zusammengesinterte Inhalt des Röhrchens umschlofs metallisches Kadmium in kleinen, stark glänzenden Kügelchen.

Quecksilberoxyd. Die einmal eingeleitete Reaktion zwischen Quecksilberoxyd (2 g) und Natriumamid (1 g) pflanzt sich von selbst unter starker Wärmeentwickelung durch das Röhrchen fort. Als Produkt der Umsetzung erhält man Natriumamalgam.

Antimontrioxyd reagiert beim Erhitzen mit der gleichen Menge Natriumamid ziemlich energisch. Die Reaktion setzt sich zum Teil spontan unter gelindem Funkensprühen fort, teils ist gelinde Erwärmung notwendig. Das Trioxyd wird dabei zum Teil in Natriumantimonit verwandelt, teils wird es reduziert, und der eine schwarze Masse bildende Inhalt des zerschlagenen Schmelzröhrchens lieferte bei etwas höherem Erhitzen in einem Glasrohr Antimon als Regulus.

Arsentrioxyd verhält sich ähnlich; bei der ziemlich heftigen Reaktion sublimiert ein Teil des metallischen Arsens in dem vorderen Teil des Röhrchens, ein anderer bleibt als schwarzes Pulver in der hauptsächlich aus Natriumarsenit bestehenden Schmelze zurück.

Chromsäureanhydrid reagiert schon beim Zusammenreiben mit Natriumamid im Mörser aufs heftigste unter Feuererscheinung und Rednktion.

Chromoxyd. 1.5 g geglühtes Chromoxyd wurden mit 2.5 g Natriumamid geglüht. Die Reaktion ist träge, doch bildet sich ein schwarzgraues Pulver, welches, besonders, wenn noch nicht völlig erkaltet, pyrophorisch ist und aus metallischem Chrom bestehen dürfte.

Ferrioxyd reagiert nur mit einem ziemlich grofsen Überschufs von Natriumamid unter quantitativer Reduktion zu Eisen. Das entstehende äufserst fein verteilte Eisenpulver ist zwar nicht pyrophorisch wie das Chrom, aber doch sehr leicht oxydabel, und verwandelt sich bei kurzem Liegen an der Luft wieder in braunes Ferrioxyd. Eisennitrid wird bei der Reduktion nicht gebildet, denn in der Lösung des Eisenpulvers in Salzsäure konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Manganoxydoxydul gibt mit einem Überschufs von Natriumamid ein schwarzes, nicht pyrophorisches Pulver, das in Säuren glatt löslich ist. Dieses Pulver wurde ein wenig geschlämmt und dann analysiert:

0.2780 g Substanz gaben 0.2988 g Mn_3O_4.

0.2780 g MnO würden theoretisch ergeben 0.2989 g Mn_3O_4. Demnach würde Mn_3O_4 nicht zu Metall, sondern nur zu MnO reduziert. Allerdings scheint auch etwas Metall zu entstehen, da beim Lösen der Substanz in Säuren eine geringe Wasserstoffentwickelung bemerkbar ist.

Zinkoxyd reagiert nicht in analoger Weise wie die bisher angeführten Oxyde, da kein metallisches Zink entsteht. Der Glührückstand von 1 Mol. Zinkoxyd und 3—4 Mol. Natriumamid bildet eine zusammenhängende grauschwarze Masse, welche mit Wasser lebhaft unter Ammoniakentwickelung reagiert und sich unter Bildung von Natriumzinkat fast vollständig darin löst. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sich bei dieser Reaktion das etwa entstandene metallische Zink ähnlich dem Magnesium in Zinknitrid verwandelt, doch fand ich keine Methode, das Zinknitrid von dem Schmelzrückstand des Natriumamids zu trennen.

Wolframsäure reagiert schon bei vorsichtigem Vermischen mit gepulvertem Natriumamid so heftig, dafs unter Funkensprühen die ganze Masse schmilzt und rotglühend wird. Da sich Luftzutritt nicht vermeiden liefs, so wurden die event. Reaktionsprodukte wieder oxydiert, so dafs schliefslich Natriumwolframat erhalten wurde. Bildung von Stickstoffwolfram wurde nicht beobachtet.

Vanadinpentoxyd reagiert, gemischt mit dem doppelten Gewicht Natriumamid, beim Erhitzen lebhaft unter Feuererscheinung. Reduktion findet dabei jedoch nur in untergeordnetem Mafse statt, da sich in der Hauptsache Natriumvanadat bildet, das seinerseits von Natriumamid nicht reduziert wird, wie ein mit normalem Vanadat ausgeführter Vergleichsversuch bewies. Das Reaktionsprodukt von Vanadinpentoxyd und Natriumamid hinterläfst beim Auflösen in Wasser eine ganz geringe Menge schwarzer Flocken, die nach Aussehen und Verhalten für Vanadinnitrid, VN, gehalten werden können. Sie lösen sich weder in Säuren noch in Alkalien, werden aber von Permanganatlösung unter Entfärbung der letzteren leicht gelöst. Die Ausbeute an diesem Körper ist nur minimal. — Da, wie erwähnt, Natriumvanadat von Natriumamid nicht reduziert wird, so drängte sich die Frage auf, ob vielleicht allgemein die Salze der Metall-

säuren der reduzierenden Kraft des Natriumamids widerstehen. Ein Versuch mit

Natriumchromat zeigte jedoch, dafs dieser Körper, wenn auch nicht sehr leicht, von Natriumamid angegriffen wird.

III. Sulfide und Sulfate.

Bleisulfid. Ca. 1.5 g Bleisulfid wurde mit ca. 2 g Natriumamid wie beschrieben erhitzt. Die Reaktion verläuft verhältnismäfsig träge. Zum Schlusse wurden etwa 1.2 g metallisches Blei neben Natriumsulfid erhalten, während der Rest des Sulfids nicht in Reaktion getreten war.

Kupfersulfid wird gleichfalls zu metallischem Kupfer reduziert (vergl. Kupfersulfat).

Wismutsulfid. Beim Ausschmelzen von 1 Mol. Wismutsulfid mit 6 Mol. Natriumamid erhält man auf dem Grunde des Röhrchens einen zinnweifsen Metallregulus, welcher jedoch nicht aus reinem Wismut besteht, sondern aus einer Legierung von Wismut und Natrium, von den Eigenschaften, welche Marx[1] für diejenigen Wismutnatriumlegierungen angibt, die viel Wismut und wenig Natrium enthalten. Die Legierung entwickelt mit Wasser Wasserstoff, wobei Natrium, nicht aber Wismut in Lösung geht; die Wasserstoffentwickelung hört bald auf, beginnt aber nach dem Umschmelzen von neuem.

Antimonsulfid verhält sich ähnlich dem Antimonoxyd. Die Reaktion ist ziemlich lebhaft. Man erhält natürlich statt des Natriumantimonits das entsprechende Sulfosalz.

Arsentrisulfid reagiert äufserst lebhaft. Die Reaktion setzt sich spontan fort unter Bildung von Arsenwasserstoff, metallischem Arsen und Natriumsulfarsenit. Die Schmelze ist grauschwarz gefärbt.

Kupfersulfat. Entwässertes Kupfersulfat (1 Mol.) reagiert beim Erhitzen mit Natriumamid (10 Mol.) ziemlich heftig, teilweise unter Verpuffung und gelinder Glüherscheinung. Es findet zunächst im wesentlichen keine Reduktion zu Kupfer statt, sondern es bildet sich anfangs Kupfersulfid. Setzt man jedoch das Erhitzen energisch fort, so macht die schwarze Farbe des Sulfids der braunroten des Kupfers Platz, und man erhält nach dem Auslaugen und Schlämmen mit Wasser als Endprodukt reines Kupfer.

[1] *Schw.* 58, 462.

Bleisulfat verhält sich ganz ebenso. Beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile Bleisulfat und Natriumamid tritt energische Reduktion verbunden mit Glüherscheinung auf. Auch hierbei bildet sich zunächst ein schwarzer Körper, der als Bleisulfid identifiziert wurde und der bei weiterem Glühen grau wird und zu metallischem Blei zusammenschmilzt.

Natriumsulfat wird, wie dies vorauszusehen war, nicht zu metallischem Natrium reduziert, wohl aber ergibt es beim Zusammenschmelzen mit 10—12 Mol. Natriumamid mit Leichtigkeit Natriumsulfid.

IV. Chloride.

Bleichlorid. Läfst man Bleichlorid, gemischt mit Natriumamid, einige Zeit an der Luft stehen, so erhält man gelbes Bleioxyd. Diese Reaktion erklärt sich in der Weise, dafs das Amid durch die Feuchtigkeit der Luft in Ammoniak und Natriumhydroxyd zersetzt wird, die ihrerseits aus dem Chloride das Hydroxyd freimachen. Hydroxyden wird aber, wie unten ausgeführt werden wird, schon in der Kälte durch gepulvertes Natriumamid das Hydroxydwasser entzogen, so dafs sie in die Oxyde übergehen. — Diese Reaktion läfst sich in analoger Weise bei vielen Schwermetallsalzen beobachten.

Die beim Erwärmen vor sich gehende Reaktion zwischen Bleichlorid (2 T.) und Natriumamid (1 T.) ist sehr lebhaft. Dieselbe setzt sich, einmal eingeleitet, von selbst durch das ganze Röhrchen fort, wobei die Wärmeentwickelung derart hoch ist, dafs das Blei zu Kügelchen zusammenschmilzt.

Merkurichlorid reagiert noch heftiger. Schon beim Zusammenreiben mit Natriumamid im Mörser erfolgte plötzlich heftige Verpuffung begleitet von Flammenerscheinung.

Silberchlorid reagiert gleichfalls schon beim Zusammenreiben. Man erhält metallisches Silber als grauglänzendes schwammiges Pulver.

Zinnchlorür, entwässert, setzt sich schon beim Vermischen mit Natriumamid sehr lebhaft um, so dafs es gar nicht möglich ist, das Gemisch in ein Röhrchen zu füllen und das Zinn auszuschmelzen. Beim Vermischen im Mörser tritt bereits lebhafte Feuererscheinung ein und das entstehende Zinn verbrennt unter Ausstofsung eines weifsen Rauches an der Luft. Selbst das 2 Mol. Kristallwasser enthaltende Salz reagierte leicht von selbst mit Natriumamid, allerdings erst beim Zusammendrücken.

Zinkchlorid. Pulvert man Stücke von frisch entwässertem Chlorzink und von Natriumamid im Mörser zusammen, so tritt Reaktion unter Flammenerscheinung ein. Mischt man jedoch vorsichtig die beiden Substanzen, nachdem man sie bereits vorher gepulvert hatte, (Verhältnis 1 : 1), so kann man die Mischung in ein Röhrchen füllen. Die an einer Stelle eingeleitete Reaktion setzt sich sodann unter Glüherscheinung von selbst weiter fort. Das Reaktionsprodukt bildet eine schwarze Masse, welche durch Wasser zersetzt wird. Nachdem das entstehende Zinkoxyd durch Schlemmen entfernt war, hinterblieb metallisches Zink als schwarzes, schlammiges Pulver.

Baryumchlorid scheint von Natriumamid beim Schmelzen in sehr geringer Menge zu metallischem Baryum reduziert zu werden. Wenigstens liefert die graubraune Schmelze beim Behandeln mit Wasser reines Wasserstoffgas. Es lieſse sich dies auch durch die Annahme erklären, daſs Baryumhydryr gebildet wird, doch entsteht dieser Körper nach GUNTZ[1] erst bei 1000°, seine Bildung ist also hier wenig wahrscheinlich.

Calciumchlorid reagiert fast gar nicht. Die Entwickelung von in Wasser nicht löslichen Gasen beim Übergieſsen der Schmelze mit Wasser war minimal.

Kaliumchlorid reagiert mit Natriumamid nicht.

Während also Alkali- und Erdalkalichloride nicht oder nur sehr wenig mit Natriumamid reagieren, ist die Umsetzung mit Schwermetallchloriden derart heftig, daſs sie, wie beim Zinnchlorür, schon bei bloſser Berührung der Körper in der Kälte einsetzt.

V. Phosphate.

Kupferphosphat, $Cu_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O$, getrocknet, aber nicht entwässert, reagiert mit der doppelten Menge Natriumamid, allerdings schwierig, schon beim kräftigen Zusammenreiben. Im Röhrchen setzt sich die Reaktion, an einer Stelle eingeleitet, von selbst unter Auftreten von Fünkchen fort. Das Reaktionsprodukt ist metallisches Kupfer. — Läſst man das Gemenge von Kupferphosphat und Natriumamid an feuchter Luft stehen, so bildet sich alsbald Kupfer.

Ferrophosphat. Erhitzt man eine Mischung von zwei Teilen Ferrophosphat mit drei Teilen Natriumamid im Röhrchen, so setzt sich die Reaktion unter Glimmerscheinung von selbst fort. Die

[1] GUNTZ, *C. r.* **132**, 963.

Reaktionsmasse ist schwarz. Sie wurde mit Wasser ausgelaugt, wobei die Hauptmenge der Phosphorsäure als Natriumphosphat in Lösung geht, während das zurückbleibende Pulver noch etwas Phosphorsäure in Gestalt von unverändertem Eisenphosphat zurückhält. Schmilzt man mit einem grofsen Überschufs von Natriumamid, so ist der metallische Rückstand fast völlig phosphorsäurefrei; er besteht dann aus reinem Eisen in Gestalt eines schwarzen Pulvers. Eisenphosphid bildet sich in kaum bemerkbarer Menge, beim Übergiefsen der mit Wasser ausgezogenen Schmelze mit Salzsäure ist nur ein ganz schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoff bemerkbar, ebenso läfst sich nach dem Lösen in rauchender Salpetersäure Phosphorsäure mittels Molybdänmischung nur spurenweise nachweisen. Das schwarze Pulver ist auch stark magnetisch, eine Eigenschaft, die allen Phosphiden des Eisens fehlt, die allerdings einem Gemisch von Phosphid und Metall gleichfalls zukommen könnte. Eisennitrid bildet sich gleichfalls nicht, da sich in der salzsauren Lösung mittels Nesslers Reagens kein Ammoniak nachweisen liefs.

Calciumphosphat wurde mit dem doppelten Gewicht Natriumamid geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgezogen. Ein Teil der Phosphorsäure fand sich in der wässerigen Lösung, ein Teil in dem zurückbleibenden Niederschlage. Letzterer enthielt auch Calciumhydroxyd, welches durch Ausziehen mit Wasser nachgewiesen wurde. Es war also eine teilweise Umsetzung, aber keine Reduktion eingetreten. Phosphorwasserstoff, resp. Phosphorcalcium liefs sich auch nicht spurenweise nachweisen.

VI. Nitrate.

Bleinitrat. Verreibt man gleiche Gewichtsteile Bleinitrat und Natriumamid im Mörser, so erfolgt Verpuffung unter Flammenerscheinung. Der mit Wasser ausgelaugte Rückstand enthält Bleioxyd und metallisches Blei.

Silbernitrat. Drückt man auf 1.5 g gepulvertes Natriumamid mit dem Pistill 1 g Silbernitrat ein wenig fest auf, so erfolgt Umsetzung unter Flammenerscheinung. Man erhält dabei freies Natriummetall in Kugeln, sowie zusammengesintertes metallisches Silber. Bei raschem Arbeiten kann man das Natrium abgiefsen, sonst legiert es sich ein wenig mit dem Silber.

Wismutnitrat, basisches. Gleiche Gewichtsteile $BiONO_3$ und Natriumamid reagieren beim Verreiben noch nicht. Die im Röhr-

chen eingeleitete Reaktion setzt sich jedoch von selbst unter Funkensprühen fort; es bildet sich dabei eine Wismutnatriumlegierung, (vgl. Wismutsulfid).

Kaliumnitrat verpufft beim Erhitzen mit Natriumamid äufserst heftig, jedoch ohne Knall.

VII. Verschiedene Verbindungen.

Kaliumchlorat. Einige Zentigramm Natriumamid und Kaliumchlorat explodierten beim vorsichtigen Zusammenreiben noch nicht, beim Erhitzen jedoch mit äufserst starkem, gewehrschufsähnlichem Knall, ohne dafs dabei das Reagenzglas zertrümmert wurde.

Bleiborat wird beim Schmelzen mit Natriumamid zu metallischem Blei reduziert.

Natriumborat verhielt sich wie die freie Borsäure, (vgl. diese und Titherley, loc. cit). Die Menge des gebildeten Bornitrids war vielleicht etwas gröfser als bei Anwendung von B_2O_3, diejenige des Beschlages geringer.

Wasserhaltigen Verbindungen wird das Wasser schon in der Kälte beim Verreiben mit Natriumamid entzogen. So gehen kristallwasserhaltige Salze zunächst in die wasserfreien Verbindungen über, die dann, besonders beim Stehenlassen an der Luft, wie oben beim Bleichlorid erörtert, in die Oxyde verwandelt werden. Metallhydroxyde, wie z. B. Ferrihydroxyd, Kadmiumhydroxyd, Manganhydroxyd u. a. m. gehen bei blofser Berührung mit Natriumamid, ev. beim Zusammenreiben, in die betreffenden Metalloxyde über eine Reaktion, welche häufig von wesentlicher Wärmeentbindung begleitet ist.

Die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Natriumamid lieferte mir dieselben Resultate, welche Winter in seiner Publikation[1] veröffentlicht hat. Über ähnliche Versuche mit Sulfurylchlorid hoffe ich noch eingehender berichten zu können.

[1] l. c.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1905.

Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure III.[1]

Von

Eduard Jordis.

Die Frage nach der Darstellbarkeit reiner definierter Kieselsäure ist, wie ich schon früher betonte, für die Forschung über Silikate von gröfster Wichtigkeit, weil man über die Konstitution des Anions in den Silikaten gar keine gesicherten Vorstellungen besitzt. Wird daher aus verschiedenen Silikaten durch Säuren die Kieselsäure entbunden, so gibt es keinerlei Garantie, dafs sie auch in den einzelnen Fällen identisch ist. Denn da die Kieselsäure sich zweifellos zu polymerisieren und ferner Pyrosäuren zu bilden vermag, so ist nach aller Analogie zu erwarten, dafs sie aus Salzen, in denen solche Zustände vorliegen, auch in entsprechender Form erhalten wird und somit zwei Präparate nicht ohne weiteres wesensgleich sind. Sobald also verwickeltere Verhältnisse gefunden werden, ist nicht nur darauf zu sehen, die Versuchsbedingungen definiert und reproduzierbar zu gestalten, sondern auch eine definierte und reproduzierbare Kieselsäure anzuwenden. Hierzu habe ich schon früher angegeben, nur solche Säure zu benutzen, die aus einer definierten Lösung von Kieselsäure z. B. in Natronlauge im Verhältnis $^1/_3$, $^1/_2$, 1, 2, 3 . . . Na : $1 SiO_2$ bei genau bestimmter Verdünnung mit einer bestimmten Säure gewonnen worden ist.

Dabei war die Frage zu entscheiden, ob es möglich ist, die verschiedenen Formen der Kieselsäure vollkommen rein zu erhalten. Darauf kann ich nunmehr Antwort geben.

1. Kieselsäuresol.

Reine Kieselsäure im Solzustande darzustellen ist vollkommen ausgeschlossen. Schon meine früheren Arbeiten[2] in

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 455—460; **35** (1903), 16—22.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **8** (1902), 677—684.

Gemeinschaft mit E. H. KANTER[1] hatten gezeigt, daſs der Solzustand an die Gegenwart ganz bestimmter Mindestmengen von Säure oder Alkali gebunden ist, deren Unterschreitung zum Gel führt. Diese Beobachtung ist fernerhin immer wieder bestätigt worden. Ich habe dann nachweisen können,[2] daſs die Gegenwart dieser „Solbildner" ganz allgemein für den Solzustand charakteristisch ist und ihre Entfernung durch chemische oder physikalische Mittel regelmäſsig ein Gel erzeugt. Es ist also nicht mehr statthaft, von einem Sol schlechthin zu sprechen, vielmehr muſs nicht nur die Darstellung quantitativ angegeben, sondern auch vom Sol eine kontrollierte quantitative Analyse mitgeteilt werden. Nur dann sind solche Sole reproduzierbar und nur dann ist man vor den gröbsten Irrtümern geschützt. So hat letzthin Herr WILH. BILTZ[3] zahlreiche Hydrosole untersucht, ohne eine einzige quantitative Analyse über die Zusammensetzung dieser Sole ausgeführt zu haben, trotzdem ich schon vor drei Jahren auf die Rolle der Solbildner hingewiesen hatte. Seine nach der physikalischen Seite mit aller Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen werden durch diese Unterlassung leider eines groſsen Teiles ihrer allgemeinen Bedeutung beraubt. Denn seine zahlenmäſsigen Festsetzungen haben nur für die zufällige Zusammensetzung seiner Sole Gültigkeit! Jeder andere Forscher, der die Reagentien ein wenig anders mischt oder andere Zeiten hindurch dialysiert, wird, besonders bei den Fällungsversuchen, abweichende Ergebnisse erhalten. Namentlich bei der Bereitung des Kieselsäuresols scheint mir aber ein prinzipieller Irrtum unterlaufen zu sein. Herr BILTZ geht einmal von $SiCl_4$ aus, das er mit Wasser verseift, einmal von Wasserglas also einem undefinierten Natriumsilikat, das er mit Säure im Überschuſs („nach GRAHAM") versetzt. Beide dialysierten Präparate zeigen bei der Überführung gleiches Verhalten, woraus Herr BILTZ schlieſst: „Kieselsäurehydrosol ist also unabhängig von der Bereitung negativ geladen." Das ist richtig, konnte aber auch gar nicht anders sein! Herrn BILTZ hat scheinbar der Gedanke geleitet, daſs bei der Verseifung von $SiCl_4$ ein anderer Körper entstehen könnte, als bei der Umsetzung des Silikats $(Na_2O)_n.SiO_2$. Er hat aber dabei wohl übersehen, daſs in beiden Fällen schlieſslich Kieselsäure in Gegenwart überschüssiger Salzsäure vorliegt und in beiden

[1] *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 16—22.

[2] *Sitzgsber. d. phys.-medic. Soz. in Erlangen* **36** (1904), 47—107.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** I., (1904), 1095—1116, bes. 1100.

Fällen also Chlorion den Solbildner darstellt, das dem Kolloid negative Ladung erteilt. Anders wäre es, wenn z. B. zu dem Natriumsilikat, — denn auch hier sollte ein reines definiertes Salz gewählt werden — weniger Salzsäure gegeben würde und somit Kieselsäure in Gegenwart von Alkali vorläge. Dann würde dieses dem Kolloid positive Ladung erteilen und es zur Kathode führen, wie es SPRING[1] bereits beobachtet hat. Eine vollständige quantitative Analyse der beiden Sole hätte die Verhältnisse unmittelbar klargestellt.

Die Beobachtung selbst ist übrigens sehr wichtig, da sie zeigt, daſs hier wohl ein komplexes chlorhaltiges Anion angenommen werden muſs. Damit ist ein Unterschied des Kieselsols zum Eiweiſs festgestellt! Denn dieses wandert bei Gegenwart von Alkali zur Anode, von Säure zur Kathode. Danach berichtet sich meine frühere Annahme[2] über das Kieselsol, die ich aus Analogieschluſs mir gebildet hatte.

Wenn somit die Darstellung eines reinen Kieselsäuresols unmöglich ist, so kann diese Form doch Untersuchungen zugrunde gelegt werden, wenn sie genau definiert und jedesmal quantitativ untersucht wird. Zur Darstellung des Sols kann man dabei entweder die Dialyse nur bis zum geeigneten Punkte durchführen oder passend (vgl. unten) gereinigtes Gel längere Zeit mit genügend verdünnter — z. B. $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10000}$ n. — Lauge oder Säure behandeln. Dann werden auch solche Versuche reproduzierbar sein.

2. Feste Kieselsäure.

Die feste, mehr oder weniger entwässerte Kieselsäure ist die **einzige**, welche in der Tat ganz rein und frei von Fremdkörpern erhalten werden kann.

Zu ihrer Darstellung geht man zweckmäſsig von eisenfreiem Wasserglas aus, weil sich Eisen aus einem Gel praktisch nicht mehr entfernen läſst. Aus der etwa 8%igen Lösung des Wasserglases fällt man die Kieselsäure mit verdünnter Salzsäure als Gel aus, reinigt es wie früher[3] beschrieben und trocknet zu „gereinigter Kieselsäure“. Aus dieser bereitet man nun das definierte Silikat durch Lösen in der berechneten Menge heiſser Alkalilauge. Diese

---

[1] *Bull. de l'Acad. royal de Belgique* **1899**, 183.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 514.

[3] **34**, 458.

Lösung verdünnt man so, dafs sie 5—6 % SiO_2 enthält und giefst in einem Zuge Salzsäure in solcher Menge und Verdünnung hinein, dafs nach dem Mischen 3—4 % SiO_2 vorliegen und etwa 10 % mehr als die auf Na äquivalent berechnete Menge Salzsäure. Nach einiger Zeit, besonders beim Stehen an einem warmen Orte, erscheint ein feines Gel, das gut durchgerührt wird. Nach einigen Stunden ist eine Flüssigkeitsschicht entstanden, die man abdekantiert. Das ziemlich flüssige Gel wird in Kolatorien verteilt, gebildet aus Bechergläsern ohne Boden, die mit doppelter Lage Koliertuch zugebunden werden und auf je drei Porzellanisolatoren für elektrische Leitungen über einer Glasplatte stehen, durch welche die Mutterlauge dem Abgufs zugeführt wird. Beim Eingiefsen gehen nur wenige Gelflocken durch die Tücher; über Nacht tropft die Lauge völlig ab und ein Gel mit 5—6 % SiO_2 hinterbleibt. Dies wird am Morgen aus den Kolatorien in grofse Zylinder gespült, mit Wasser übergossen und tagsüber häufig durchgerührt. Abends kommt es wieder in die Kolatorien. Dieses Auswaschen wird solange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit chlorfrei abtropft. Dann wird dieses nur scheinbar reine Gel in grofsen Platinschalen auf einem Sand- oder Luftbad unter fleifsigem Umstechen entwässert, wobei sich durchscheinende Brocken[1] bilden, die sich bei genügender Trocknung im Mörser leicht zu einem feinen Pulver verreiben lassen, das noch einmal nachgetrocknet wird. Doch darf dies nur im Luftbade geschehen, nicht bei Glühhitze.[2] Auch dieses Pulver ist noch nicht rein, mufs vielmehr in Platinschalen mit Wasser gekocht werden, wobei es Chlor und Alkali abgibt und zum Teil schleimig wird. Man trocknet daher zwischendurch immer wieder im Luftbade und verreibt im Mörser. Das Auskochen wird so oft wiederholt, bis die Filtrate auch beim Einengen frei von Chlor und Natron sind. Sorgt man bei der Bereitung des Gels für die angegebene Verdünnung und den 10%igen Säureüberschufs, so wird Na früher entfernt als Chlor, andernfalls müfste man mit verdünnter Säure, z. B. mit Essigsäure digerieren. Auf alle Fälle erhält man nach genügendem Auskochen ein Präparat, das frei von Verunreinigungen ist, so dafs die Filtrate auch nach dem Einengen bis auf wenige ccm weder Cl-Reaktion noch Na-Flammenfärbung erkennen lassen, sondern nur etwas SiO_2 enthalten.

---

[1] Vgl. van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* 18 (1891), 114—117; 33 (1900), 326.

[2] Van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 122—124.

Nur auf diese Weise und nur in dieser Form erhält man reine Kieselsäure. Da sie beim Kochen oder Digerieren mit Wasser schleimig wird, weil sie, wie VAN BEMMELEN nachwies, wieder hydratisiert[1] werden kann, ist es möglich aus ihr auch ein reines Gel zu erhalten, doch habe ich über die praktische Ausführung noch keine genügenden Erfahrungen gesammelt.

3. Kieselsäuregel.

Entgegen meinen früheren[2] Angaben ist es mir bisher nicht möglich gewesen, ein wirklich reines Kieselsäuregel zu erhalten. Man muſs daher für genaue Messungen auch bei Gelen Darstellung und Zusammensetzung quantitativ ermitteln. Meine früheren Beobachtungen waren an sich richtig! Denn in einem, wie eben beschrieben dargestellten und genügend ausgewaschenen Gel lassen sich in der Tat bei gewöhnlicher Temperatur weder Chlor noch Natrium nachweisen, ersteres im Waschwasser, letzteres durch Flammenreaktion an Gel und Filtrat. Dies steht ja auch mit den Anschauungen über Adsorptionsverbindungen im Einklang. Denn danach adsorbiert ein Gel aus einer Lösung Bestandteile entsprechend ihrer Konzentration und gibt an eine geringer konzentrierte Lösung wieder von dem adsorbierten einen Teil ab, bis sich eine bestimmte Verteilung eingestellt hat. Folglich muſs an reines Wasser schlieſslich alles abgegeben werden.

Meine neugebildeten Anschauungen[3] über Kolloide lieſsen aber Zweifel in mir entstehen, ob dem auch wirklich so sei. Ich gab daher solch ein bei Reaktionen in der Kälte rein erscheinendes Gel in einen Kolben, übergoſs es mit viel Wasser und kochte es einige Tage, indem ich den Kolben in eine bei ca. 106° C. kochende Chlorcalciumlösung einhängte. Als ich danach das abfiltrierte Wasser prüfte, erhielt ich eine starke Chlor- und Natriumreaktion. Das Gel hatte also in der Tat noch von beiden enthalten, aber in einer Form, die in der Kälte nicht reagierte, wohl aber bei Siedehitze zersetzt wurde. Die Erscheinung prüfte ich an fünf Gelen, von denen drei aus Wasserglas, eins aus konzentrierter Lösung, und je eins aus $NaHSiO_3$ und Na_2SiO_3 dargestellt wurden. Bei einem wurde die Reaktion noch eben al-

---

[1] l. c. 98—125; **13** (1897), 260—262.

[2] **34**, 459.

[3] Vergl. Anm. 2, S. 201 u. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 509—518.

kalisch belassen, beim zweiten gerade neutral eingestellt, bei den andern zunehmend saurer. Qualitativ war die Erscheinung stets die gleiche: Reaktionslosigkeit in der Kälte, erneute Reaktion beim Sieden, und in allen Fällen Auftreten von Chlor und Natrium. Ich setzte nun die Kochungen mit erneuten Mengen Wasser fort in der Hoffnung, so endlich reines Gel zu erhalten. Indessen mit den Verunreinigungen löste sich auch die Kieselsäure auf, z. T. in merkwürdigen Schwankungen, und erst, wenn über 90—95 % verschwunden waren, hörten die Reaktionen auf. Dies kann aber ebensogut an den geringen übriggebliebenen Mengen liegen! Jedenfalls ist es keine Darstellungsmethode, wenn man aus 1 kg Material am Schlufs ein paar g überbehält. Die Versuche wurden so ausgeführt, dafs etwa 1 kg des in geschilderter Weise erhaltenen Gels mit 4 l Wasser in einen grofsen Rundkolben aus Jenenserglas gegeben und im Chlorcalciumbade verschieden lange (1 Tag bis 3 Wochen) gekocht wurden. Dann wurde durch ein ausgewaschenes Filter filtriert in der Art, dafs durch kräftiges Umschütteln der Flüssigkeit sogleich Gel auf das Filter gebracht wurde und das Papier bedeckte. Die Filtration erfolgt so durch eine Gelschicht hindurch und event. Trübungen sind nicht dadurch verursacht, dafs Teilchen durch die Poren des Filters hindurchgehen. Denn giefst man das Filtrat nochmals auf, so läuft es in gleicher Form durch, wie vorher. Die Dauer der Filtration, bei welcher der Trichter mit einer Glasschale bedeckt war, ist verschieden, auch beim selben Präparat; gewöhnlich genügt ein Tag, um alles aufzuarbeiten, zuweilen dauert die Filtration aber auch 3—4 Tage; in solchen Fällen opalisiert die Flüssigkeit gewöhnlich stärker als sonst. Nachdem alles aufgegossen ist, bleibt der Trichter über Nacht zum Abtropfen stehen. Am anderen Morgen wird mit einem Spatel die oberste Schicht des zerklüfteten Gels $^1/_2$ cm tief entfernt, weil sie schon z. T. ausgetrocknet sein könnte, und von dem so blofsgelegten Teil eine Probe zur Analyse entnommen. Das Gel enthält immer im Durchschnitt 6 % SiO_2 ± 1 %, was bemerkenswert ist, da ja die Versuchsanordnung an sich keine Konstanz verbürgt.

Das Gel wird nun wieder in den Kolben gegeben und von neuem gekocht. Dabei wird das Filter nur leicht abgespült, um Filterfasern nach Möglichkeit fern zu halten.

Vom Filtrat werden 500—1000 ccm je nach der Konzentration in einer Platinschale eingedampft und geglüht = Rückstand. Dieser wird nach der Wägung mit Wasser aufgenommen und auf Cl, Na

usw. geprüft. Ein anderer Teil des Filtrats, bis zu 2 l, wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt, um qualitativ oder quantitativ auf Chlor zu prüfen. Die Anfangslaugen werden quantitativ untersucht.

Nachstehend gebe ich die Ergebnisse, die ich an zwei Gelen, *A* und *B*, in Jenenser Kolben erhielt. Die anderen, in gewöhnlichen Kolben gekocht, stellten nur Handversuche vor. *A* war aus konzentrierter Wasserglaslösung mit Salzsäure gefällt und von Herrn K. Seidel, dem ich auch hier für seine Bemühung danke, durch mehrere Wochen mit Salzsäure, später Wasser bis zur Reaktionslosigkeit (Fe, Cl, Na) ausgewaschen worden. Die letzten Waschwässer hatten nur noch eine ganz schwache Chlorreaktion gezeigt. *B* hatte ich aus einer 5 °/$_0$ $NaHSiO_3$-Lösung, bereitet aus „gereinigter Kieselsäure", mit viel überschüssiger Salzsäure abgeschieden, koliert, und dann noch zweimal in 5 l Wasser suspendiert und koliert. Damit war die Mutterlauge und mit dieser NaCl und HCl im wesentlichen entfernt; die noch vorhandenen Mengen mufsten adsorbiert sein. Das Gel reagierte stark sauer. In diesem Zustand begannen die Laugungen, bei denen also ein sehr reines Gel mit einem noch unreinen — im Zustand maximaler Adsorption — verglichen wurde.

(S. Tabelle, S. 207.)

Wie die Tabellen erkennen lassen, nimmt in beiden Fällen die Menge des Rückstandes keineswegs gleichmäfsig ab, sondern steigt zwischendurch plötzlich an, um dann wieder langsam abzunehmen. In solchen Fällen wird gleichzeitig die Opaleszenz, zuweilen aufserordentlich, stärker. Bei *A* z. B. war die Flüssigkeit No. 2 im auffallenden Licht direkt milchweifs, wie verdünnte Milch. Auch die Filtration wird in solchen Fällen mangelhaft und dauert viel länger.

Bei diesen Laugungen nehmen Cl und Na nicht gleich schnell ab, eines von beiden verschwindet früher und meist sogar relativ früh, während das andere dann hartnäckig bestehen bleibt und erst verschwunden ist, wenn sich auch schon fast alles Gel gelöst hat. Bei *A* ist Cl bald erschöpft gewesen, aber die Na-Flammenreaktion nimmt kaum ab. Beim anderen Gel ist es diese, die zuerst verschwindet, während die Chlorreaktion noch erhalten wird. Wovon die Erscheinung abhängt, kann noch nicht gesagt werden. Merkwürdig ist aber der Natriumgehalt bei *A*, weil dieses anfangs, um organische Substanz und Eisen zu entfernen, mit Schwefelsäure und

Nr.	Aussehen	Reaktion	g	Reaktion Na-Flamme	Reaktion AgCl	% SiO_2	Bemerkungen
	Präparat A.						
1	opalisiert	deutlich AgCl	0.8120	stark	viel	—	4 Tage digeriert
2	stark milchig	schwach (1 l) AgCl	2.3310	„	mäſsig	—	6 Tage digeriert
3	weniger milchig	unwägbar (2 l) AgCl	1.3536	„	unwägbar	6.7	5 Tage digeriert
4	„	kein (1 l) AgCl	1.0890	„	„	4.5	16. T. d., v. nun an weiſse Bröckchen von erdiger Beschaffenheit im Gel
5	opalisiert	Na-F amme, kein AgCl	0.6464	„	„	6.9	5 Tage digeriert
5a	nach 6 Monaten	kein AgCl	0.3800	„	„	—	feiner Bodensatz in der Flasche
6	opalisiert	„	0.2160	„	„	6.8	2 Tage digeriert
7	„	„	0.7490	„	kein	6.7	1 Tag digeriert
8	„	Na-Flamme schwach.	0.5075	deutlich	„	6.9	1 „ filtriert gut
9	„	„ daneben K-Flamme	0.3468	„	„	—	1 „ „
10	„	„ „ sehr schwach.	0.4328	„	„	6.9	1 „ „
	Präparat B.						
1	klar	stark sauer 3.375 g Cl	0.6232 dav. 0.2924 SiO_2	stark	reichlich	5.8	5 Tage digeriert
2	„	do. 0.5008 g Cl. Filterrand gelb von $FeCl_3$	0.3700	„	„	6.7	16 Tage digeriert, Filtration dauert 60 Stunden
3	opalisiert sehr schwach	0.0796 g Cl schwach sauer	0.3046	„	v el	5.5	10 T. d., filtriert s. schlecht, 4 Tage nötig, weiſse Bröckchen im Gel
4	ganz klar lebhafte Interferenzfarben	eben noch sauer, qualitativ Cl	0.5620	„	mäſsig	5.9	8 T. d., steht dann 6 Monate, dann noch 1 T. d., Filtration 36ʰ
5	klar, n. 36ʰ in Flasche m. Gummistopf. opalisierend	neutral, qualitativ Cl	0.2976	deutlich	„	5.9	2 Tage digeriert, Filtration 18ʰ
6	klar.	Na-Flamme schwächer	0.2260	„	„	6.1	1 Tag „ 8ʰ
7	„ n. 24ʰ opalis.	„ sehr schwach, Cl	0.2600	schwach	deutlich	—	„ „ 6ʰ
8	„ u. so bleibend	„ fehlt, Cl deutlich	0.2596	„	„	4.6	„ „ 6ʰ
9	„ „	„ „	0.3668	sehr „	„	—	„ „ 6ʰ
10	„ „	„ „	0.2732	kaum sichtbar	„	6.2	„ „ 6ʰ

Päparat A ist schlieſslich körnig und weiſslich; B dagegen klar nur mit einzelnen weiſsen erdigen Klümpchen darin.

Kaliumpermanganat heifs digeriert, dann lange mit Salzsäure und dann erst mit Wasser behandelt worden war. Ich sehe nicht, wie es möglich wäre diese Erscheinungen mit den üblichen Anschauungen über Ab- und Adsorption in Einklang zu bringen, namentlich auch das plötzliche Anschwellen der Löslichkeiten bei fortschreitender Reinigung. Die von mir aufgestellten, schon erwähnten Gesichtspunkte über Kolloide, welche mich ja auch zu dieser Untersuchung führten, gestatten ohne weiteres die Erscheinung zu „erklären", d. h. darzustellen. Es ist auch hier der ganz bestimmte geringe Gehalt an Solbildner, der den Solzustand, d. h. das Anschwellen der „Löslichkeit" im Sinne der Hydrosole bewirkt, während bei gröfserer oder geringerer Menge Ausflockung, d. h. geringere „Löslichkeit" eintritt.

Die Löslichkeit von B ist stets geringer als die von A. Ob das mit dem Alkaligehalt bei A zusammenhängt, kann ich noch nicht sagen, doch ist es sehr wahrscheinlich.

Den tieferen Ursachen der Erscheinung wird nun in erster Linie nachzuforschen sein durch streng quantitative Durchführung solcher Laugungen. Herr LUDEWIG ist unter meiner Leitung damit beschäftigt. Doch gehören diese Untersuchungen leider nicht zu denen, welche in kurzer Zeit zu abschliefsenden Resultaten führen. Die geschilderten Tatsachen selbst aber, die experimentell zweifelsfrei festgelegt sind, schienen mir für die Forschung über Kolloide so wichtig, dafs ich sie schon jetzt den Fachgenossen unterbreite. Ich glaube damit zugleich die Berechtigung dargetan zu haben, für meinen schon früher ausgesprochenen Grundsatz, dass nur die Anstellung einer grofsen Reihe von quantitativen Analysen es möglich machen wird, langsam die hier auftretenden, sehr verwickelten Verhältnisse zu klären.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen 30. Januar 1905.

Über das Chlorzink.

(Studien über die Löslichkeit der Salze XIV.)

Von

F. Mylius und R. Dietz.

Mitteilung aus der Physik.-Technischen Reichsanstalt.

Mit 4 Figuren im Text.

Vor 5 Jahren hat R. Dietz[1] eine Reihe von Beobachtungen über die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Kadmiums mitgeteilt und dabei den Schwerpunkt auf die Vergleichung der verschiedenen Salze gelegt.

Bei dem Zinkchlorid fand sich aufser der wasserfreien Form eine Reihe von Hydraten, welche bestimmte Schmelzpunkte aufwiesen und bei der Darstellung der Löslichkeit einen mehrfach gebrochenen Kurvenzug bildeten.

„Ob tatsächlich die bezeichneten Schmelzpunkte mit den Übergangspunkten zusammenfallen, bezw. wieviel Temperaturgrade die Abweichung beträgt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden.“[2] Wegen der grofsen Löslichkeit des Chlorzinks erwies sich die Bestimmung der Einzelkurven als besonders schwierig und bieb daher einer späteren Untersuchung vorbehalten. Auf Grund neuer Beobachtungen sind wir jetzt in der Lage, die ältere Untersuchung wesentlich zu vervollständigen.

Das Zinkchlorid gehört zu den am leichtesten löslichen Salzen. Die verschiedenen Formen, das Anhydrid und die Hydrate, haben eine starke Verwandschaft zum Wasser, welche sich in Wärmeentwickelung äufsert, und alle beobachteten Kristallgattungen zerfliefsen schnell an der Luft. Es scheint uns sicher, dafs die Lösungen vorwiegend hydratische Salzmoleküle enthalten.

---

[1] R. Dietz, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 240.

[2] l. c. S. 247.

Als die wasserreichste Salzform galt bis jetzt das Trihydrat $ZnCl_2 + 3H_2O$, welches bei 6.5° schmilzt; unterhalb −30° gelingt jedoch leicht die Isolierung eines Tetrahydrats $ZnCl_2 + 4H_2O$, dessen Löslichkeit bis gegen −70° bestimmt werden konnte, ohne daſs die Abscheidung eines wasserreicheren Hydrats bemerkt wurde.

Der „kryohydratische Punkt" des Chlorzinks liegt niedriger als bei den meisten übrigen Salzen, nämlich bei etwa −62°; die gesättigte Lösung des Tetrahydrats oder des Eises enthält hier 52% Zinkchlorid ($ZnCl_2$) und entspricht in ihrer Zusammensetzung annähernd dem Verhältnis $ZnCl_2 + 7H_2O$.[1]

Andererseits hat die wasserfreie Form des Zinkchlorids ein weites Existenzgebiet. Das Anhydrid $ZnCl_2$ schmilzt bei 262°, und man kann es aus wässerigen Lösungen bis herab auf 28° leicht kristallisiert erhalten; hier geht die Stabilität auf das System mit dem Monohydrat $ZnCl_2 + H_2O$ über. Aber aus sehr konzentrierten Lösungen kristallisiert das Chlorzink in der wasserfreien Form auch bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei 10°, ja es gibt wohl keine bestimmte Grenze für die Abscheidung des Anhydrids; aus den Versuchen geht jedoch hervor, daſs die wasserfreien Kristalle um so leichter in wasserhaltige Formen übergehen, je geringer die Konzentration und je niedriger die Temperatur ist.

Diese Tatsache würde nicht zur Beobachtung gelangt sein, wenn nicht bei dem Chlorzink eine ausgesprochene Neigung für Übersättigungszustände vorhanden wäre.

Eine Lösung von 83.5% Salzgehalt, welche bei 68° gesättigt ist, läſst sich schnell auf 0° abkühlen, ohne zu kristallisieren; die Lösung ist sirupdick, und die Viskosität wächst schnell mit abnehmender Temperatur; bei −70° hat die Lösung einen glasartigen Charakter und läſst sich in Stücke schlagen, und bei der Temperatur der flüssigen Luft erhält die durchsichtige Masse durch ungleiche Kontraktion freiwillig zahlreiche Sprünge, ohne daſs Entglasungserscheinungen bemerkbar wären.

In derselben Lösung läſst sich bei Zimmertemperatur die Entstehung verschiedener Kristallgattungen nacheinander wahrnehmen. Im Laufe von 24 Stunden bilden sich am Boden des Gefäſses oktaedrische oder prismatische Kristalle des wasserfreien Salzes; im Laufe mehrerer Tage geht daraus eine Vegetation büschelförmig geordneter, dünner sechsseitiger Tafeln des Monohydrats $ZnCl_2$

[1] Dieser Zusammensetzung würde 51.96% $ZnCl_2$ entsprechen.

+ H_2O hervor; endlich kann eine Umbildung in das Sesquihydrat $ZnCl_2 + 1\,^1/_2 H_2O$ erfolgen, indem die ganze Lösung zu salpeterähnlichen Prismen erstarrt.

Weitere Kristallgattungen werden aus weniger konzentrierten Lösungen durch mäfsige Abkühlung erhalten.

Von Engel[1] war die Existenz eines Dihydrats angenommen worden, und auch Dietz[2] glaubte dasselbe beobachtet zu haben; wir haben seine Bildung aber bei unseren neueren Versuchen nicht wahrnehmen können, und seine Existenz im einheitlichen Zustande erscheint daher jetzt zweifelhaft. Eine Lösung von 79.1 % Gehalt, welche die Zusammensetzung $ZnCl_2 + 2H_2O$ besitzt, kann monatelang bei 0° aufbewahrt werden, ohne zu kristallisieren; dennoch ist sie für drei verschiedene Hydrate übersättigt.

An Stelle des Dihydrats erscheint das von Dietz aufgefundene bei 12.5° schmelzende Hydrat $ZnCl_2 + 2\,^1/_2 H_2O$. Seine Abscheidung gelingt am besten, wenn man eine 75.2 %ige Lösung auf etwa —10° abkühlt und mit einem Glasstabe reibt. Nicht immer bleibt hier die Kristallbildung auf das $2\,^1/_2$ Hydrat beschränkt, da dasselbe bei niedriger Temperatur dem Trihydrat gegenüber labil ist; da die freiwillige Abscheidung des $2\,^1/_2$ Hydrats aus Lösungen aber bei Temperaturen von 6—12.5°, dem Bereiche seiner Stabilität, überhaupt nicht gelingt, so ist man auf den bezeichneten Weg des Versuchs angewiesen. Hat man das $2\,^1/_2$ Hydrat einmal zur Abscheidung gebracht, so führt das Impfen geeigneter Lösungen stets zur Abscheidung rechtwinkliger, oft quadratischer Tafeln.

Das Trihydrat $ZnCl_2 + 3H_2O$ erhält man in rhomboederähnlichen Kristallen durch Abkühlen auf ca. — 10° und Reiben einer 71.6 %igen Lösung, während das Tetrahydrat $ZnCl_2 + 4H_2O$ auf ähnlichem Wege, jedoch unterhalb —30° in langen prismatischen Kristallen aus Lösungen von 65.4 % Salzgehalt zu gewinnen ist.

Das Zinkchlorid kristallisiert also aus wässerigen Lösungen in sechs verschiedenen Modifikationen, welche sich an ihrem Kristallhabitus leicht voneinander unterscheiden lassen.

Die Löslichkeit dieser verschiedenen Kristallgattungen in ihrem stabilen Gebiet entspricht ungefähr dem von Dietz angedeuteten Kurvenzuge.

Im Gegensatz zu vielen anderen Salzen erscheint das Chlorzink

[1] Engel, *Compt. rend.* 102, 1111.

[2] Dietz, l. c. S. 243.

aber durch die Kenntnis der stabilen Gleichgewichte nicht genügend charakterisiert; die einzelnen Salzformen haben vielmehr ein Existenzgebiet, welches über die Übergangspunkte weit hinausreicht, und bei dem häufigen Ausbleiben der stabilen Kristalle hat daher auch die Kenntnis der labilen Systeme eine praktische Bedeutung. Schon ENGEL fand bei seinen Untersuchungen die Löslichkeitsverhältnisse keineswegs einfach. Tatsächlich ist ihre Entwirrung erst nach den grundlegenden Forschungen ROOZEBOOMS möglich geworden. Bei Gelegenheit seiner grofsen Arbeit über das Eisenchlorid zieht der genannte Forscher aus ENGELS Versuchen direkt den Schlufs,[1] dafs die von ihm bei anderen Salzhydraten entdeckte rückläufige Löslichkeitskurve auch dem Trihydrat des Zinkchlorids zukommen wird. Diese Voraussage hat sich bei unseren Versuchen durchaus bestätigt. Aber auch das $2^1/_2$ Hydrat bietet die analoge Erscheinung. Jedes dieser Hydrate besteht als Bodenkörper in zwei verschiedenen Gleichgewichten, das eine mit einer Lösung, welche weniger konzentriert, das andere mit einer solchen, welche konzentrierter ist als der Zusammensetzung $ZnCl_2 + 3H_2O$ resp. — $2^1/_2 H_2O$ entspricht.

Die graphische Darstellung der Löslichkeit der Chlorzinks, Fig. 4 auf S. 218, gibt ein recht kompliziertes Bild, in welchem die Einzelkurven viefach übereinander liegen und sich in der mannigfaltigsten Weise schneiden.

Gemäfs dieser Darstellung lassen sich bei bestimmter Temperatur, namentlich zwischen 0° und 30°, mehrere verschiedene Werte für die Löslichkeit des Chlorzinks angeben, ein Verhalten, welches man in so ausgeprägter Weise nur bei wenigen Salzen findet. So wechselt z. B. bei 0° die Löslichkeit des Zinkchlorids unter Bildung von sieben verschiedenen Gleichgewichten entsprechend der Tabelle I.

Tabelle I.

Löslichkeit von Chlorzink, bei 0° bezogen auf wasserfreies Salz.

Nr.	Bodenkörper		*d* % $ZnCl_2$	*e* g $ZnCl_2$ auf 100 g Wasser	*f* Mol. $ZnCl_2$ auf 1 Mol H_2O	*g* Mol Wasser auf 1 Mol $ZnCl_2$
A	$ZnCl_2$	labil extrap.	80.5	410	0.55	1.8
B	$ZnCl_2 + 2^1/_2 H_2O$	„	ca. 80	ca. 400	ca. 0.53	ca. 1.9
C	$ZnCl_2 + 1 H_2O$	labil beob.	77.4	342	0.45	2.21
D	$ZnCl_2 + 1^1/_2 H_2O$	„	75.5	309	0.42	2.45
E	$ZnCl_2 + 3 H_2O$	„	75.5	309	0.41	2.45
F	$ZnCl_2 + 2^1/_2 H_2O$	„	70.1	235	0.31	3.18
G	$ZnCl_2 + 3 H_2O$	„	67.5	208	0.27	3.64

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **10** (1892), 487.

Wie man aus Kol. *e* und *f* der Tabelle sieht, ist der auf die Einheit des Wassers bezogene Salzgehalt der Lösung bis zu dem doppelten Betrage verschieden.

Mit Bezug auf die Natur des Bodenkörpers hat man hier bei *A*, *C*, *D*, *F*, *G* Wasser als Lösungsmittel zu verstehen, während bei den Systemen *B* und *E* wasserfreies Chlorzink als Lösungsmittel anzunehmen ist. Die Beurteilung der beiden letzteren Systeme

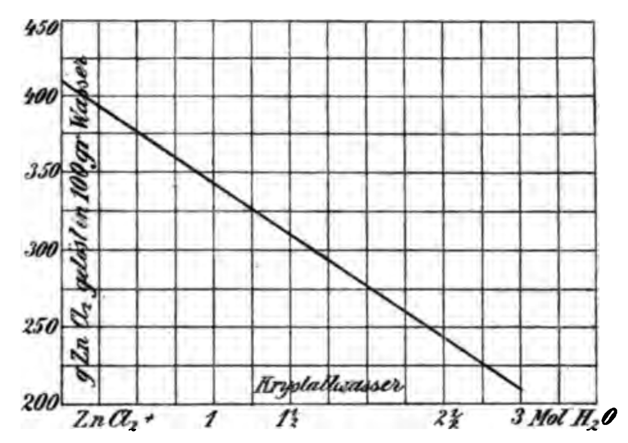


Fig. 1. Löslichkeit des Zinkchlorids, bezogen auf Anhydrid bei 0° nach dem Gehalt an Kristallwasser. *e*, Tabelle I.

mufs daher nach wesentlich anderen Gesichtspunkten erfolgen als die der fünf ersteren. Hier geht mit der Zunahme des Kristallwassergehaltes, wie bei vielen anderen Salzen, eine erhebliche Konzentrationsverminderung der gesättigten Lösungen einher (Kol. *d*, *e*, *f*, *g*); das Chlorzink gilt daher in den wasserhaltigen Modifikationen für weniger leicht löslich als das wasserfreie Salz.

In Fig. 1 ist diese Löslichkeitsverminderung (entsprechend Kol. *e* in Tabelle I) zum Ausdruck gebracht, und es scheint, dafs sie fast proportional dem Kristallwassergehalt fortschreitet.

Legt man aber den Angaben der Löslichkeit nicht das wasserfreie Salz, sondern die Kristallindividuen zugrunde, welche als Bodenkörper wirken, so ergibt sich mit wachsendem Kristallwassergehalt ein starkes Anwachsen der Löslichkeit (Kol. *l*, *m*, *n*, *o* in Tabelle II, S. 214).

Von der Massenlöslichkeit der verschiedenen Modifikationen des Zinkchlorids (einschliefslich Kristallwasser) gibt die Kurve Fig. 2 (nach Kol. *m*, Tabelle II) ein anschauliches Bild.

Tabelle II.

Löslichkeit von Chlorzink bei 0°, bezogen auf den wechselnden Bodenkörper.

Nr.	Bodenkörper	*l* g Bodenkörper auf 100 g Gesamtwasser	*m* 1 g Wasser löst g Bodenkörper	*n* 1 Mol Wass. löst Mol Bodenkörper	*o* 1 Mol Bodenkörp. gelöst von Mol Wasser	*d*
1	$ZnCl_2$	410	4.1	0.55	1.80	0.59
2	$ZnCl_2 + 1\,H_2O$	387	7.07	0.83	1.21	0.26
3	$ZnCl_2 + 1^1/_2\,H_2O$	370	9.54	1.05	0.95	0.27
4	$ZnCl_2 + 2^1/_2\,H_2O$	313	13.96	1.47	0.68	0.04
5	$ZnCl_2 + 3\,H_2O$	290	15.83	1.56	0.64	

Man erkennt hier eine deutliche Abweichung von der Proportionalität. Die Beeinflussung der Löslichkeit wächst zunächst mit

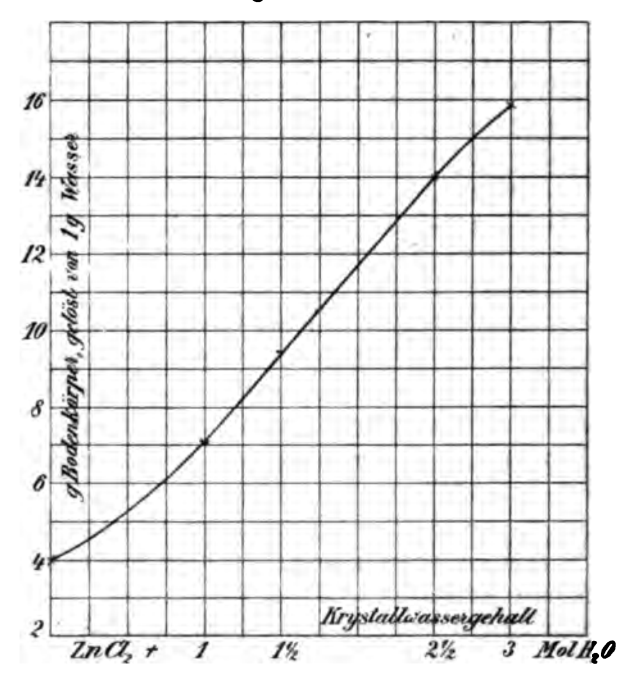


Fig. 2. Massenlöslichkeit des Chlorzinks bei 0° nach dem Gehalt an Kristallwasser. *m*, Tabelle II.

der Aufnahme von Kristallwasser, wird aber geringer, wenn der Wassergehalt einen bestimmten Betrag überschreitet. Vielleicht besteht hier ein Zusammenhang mit den Erscheinungen der Übersättigung.

Stellt man weiter diejenigen Mengen der Kristalle, welche von ein Mol. Wasser gelöst werden, in äquivalenten Molekulen der Bodenkörper dar, so gelangt man zu der Interpolationskurve Fig. 3

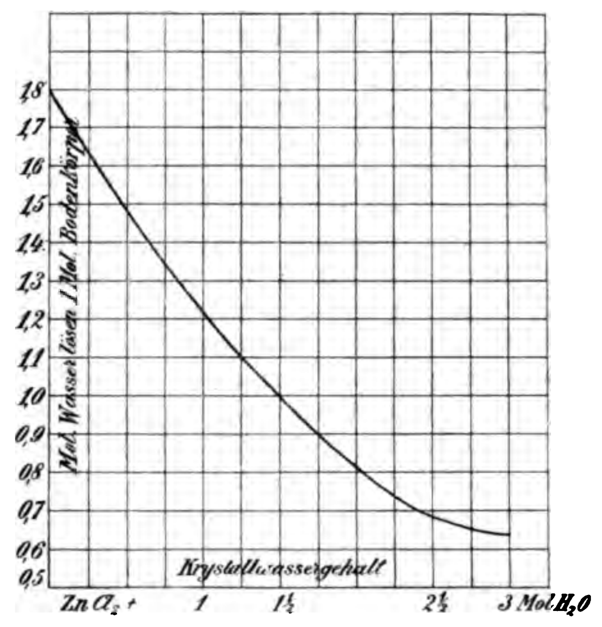


Fig. 3. Beziehung der molekularen Löslichkeit des Chlorzinks bei 0° zum Kristallwasser. *o*, Tabelle II.

(Kol. *o*, Tabelle II). Das zur Lösung von ein Mol. Bodenkörper nötige Wasser (1.8 Mol. für $ZnCl_2$) wird vermindert (*d* in Tabelle II)

bei Aufnahme von $^2/_2$ Mol. Kristallwasser um 0.59 = 2 × 0.3 H_2O
bei weiterer Aufnahme von $^1/_2$ Mol. Kristallwasser um 0.26 0.26 H_2O
bei weiterer Aufnahme von $^2/_2$ Mol. Kristallwasser um 0.27 = 2 × 0.13 H_2O
bei weiterer Aufnahme von $^1/_2$ Mol. Kristallwasser um 0.04 0.04 H_2O

bei d. Gesamtaufnahme von 3 Mol. H_2O um 1.16 H_2O.

Als stabil erweist sich dasjenige System, bei welchem der Überschufs des zur Lösung nötigen Wassers über das Kristallwasser möglichst gering ist.

Die vorstehenden graphischen Darstellungen sollen es wahrscheinlich machen, dafs der Einflufs des Kristallwassers auf die Löslichkeit des Zinkchlorids regelmäfsig fortschreitet. Die Interpolationskurven werden hiernach voraussichtlich auch den Löslich-

keitswerten noch unbekannter intermediärer Hydrate annäherd entsprechen.

Während nach diesen Ausführungen das Zinkchlorid einerseits bei bestimmter Temperatur die verschiedensten Gleichgewichte ergibt, sind andererseits die Lösungen von bestimmter Konzentration häufig in bezug auf zwei oder drei Bodenkörper bei verschiedenen Temperaturen gesättigt. So befindet sich z. B. die Lösung vom Salzgehalt 79.1 % ($ZnCl_2 + 2aq$) im Gleichgewicht mit den Kristallen $ZnCl_2 + 2^1/_2 H_2O$ bei 7.5°, mit dem Monohydrat $ZnCl_2 + 1 H_2O$ bei 15°, mit Sesquihydrat $ZnCl_2 + 1^1/_2 H_2O$ bei 22°. In dieser Lösung kann man also nach stärkerer Abkühlung bei langsamer Erwärmung das Entstehen und Vergehen von drei verschiedenen Kristallgattungen nacheinander zur Erscheinung bringen.

Es liegt auf der Hand, dafs die gebräuchliche Methode der Löslichkeitsbestimmungen, bei welcher die Bodenkörper mit dem Lösungsmittel bis zum Eintreten des stabilen Gleichgewichts geschüttelt werden, diese Erscheinungen leicht übersehen läfst. Die Bestimmungen sind daher ausschliefslich in der Weise ausgeführt worden, dafs man Suspensionen der einzelnen Bodenkörper in den Lösungen unter beständigem Rühren bis zu dem Grade erwärmte, dafs der Bodenkörper soeben verschwand, die Lösung also gerade gesättigt war. Bei Befolgung dieses längst erprobten Verfahrens haben sich die Löslichkeitskurven ohne Schwierigkeit verfolgen lassen; doch möge daran erinnert werden, dafs die Fehler der Methode um so gröfser werden, je gröber die suspendierten Kristallteilchen sind, besonders bei niedriger Temperatur, wo bei der grofsen Viskosität der Lösungsvorgang nur langsam verläuft.

Obwohl es bei dem Zinkchlorid keine Schwierigkeit macht, alle Salzformen durch kräftige Agitation in sehr feiner Form zur Abscheidung zu bringen, können die den bezeichneten Konzentrationen zugehörigen Temperaturen mehrfach um 1° ungenau sein.

Betreffs der Zusammensetzung ist zu erwähnen, dafs das angewandte Zinkchlorid sich in verdünnter Lösung gegen Kongorot „neutral" verhielt. In konzentrierter Lösung wird die blaue Säure der Kongorotsalze gefällt, offenbar durch die mit zunehmender Konzentration verstärkte „saure Natur"[1] des hydratischen Chlorzinks. Die Analyse der Lösungen geschah durch Eindampfen und Erhitzen mit Schwefelsäure. Mit Hilfe dieser einfachen Methode

[1] Wie sich diese erklärt, wird nur aus eingehenden Versuchen erkannt werden können.

-mag man bei genügender Vorsicht den Salzgehalt auf 0.1 % nau zu bestimmen.

Die folgende Löslichkeitstabelle enthält die beobachteten Daten.

Tabelle III.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$.

Temperatur °	Bodenkörper	g $ZnCl_2$ auf 100 g Wasser	% $ZnCl_2$	Kurve, Punkt	
−5	Eis	14	12.3	*O L*	
−10	„	25	20.0	„	
−40	„	83	45.3	„	
−62	Eis : 4 aq	104	51.0	*L A*	Kryohydr. Punkt
−50	$ZnCl_2 + 4H_2O$	113	53.0	*A B*	
−40	„	127	55.9	„	
−30	4 aq : 3 aq	160	61.5	*B*	Übergangspunkt
−10	$ZnCl_2 + 3$ aq	189	65.4	*B C D*	
0	„	208	67.5	„	
+5	„	230	69.7	„	
6.5	„	252.4	71.6	*C*	Schmelzpunkt
5	„	282	73.8		
0	3 aq : $1^1/_2$ aq	309	75.5	*D*	Eutekt. Punkt
0	$ZnCl_2 + 2^1/_2 H_2O$	235	70.1		
a. 6.5	$2^1/_2$ aq : 3 aq	252	71.6	*C*	Übergangspunkt
10	$ZnCl_2 + 2^1/_2 H_2O$	272	73.1		
12.5	„	303	75.2	*E*	Schmelzpunkt
11.5	$2^1/_2$ aq : $1^1/_2$ aq	335	77.0	*F*	Eutekt. Punkt
9	$2^1/_2$ aq : 1 aq	360	78.3	*G*	Eutekt. Punkt
6	$ZnCl_2 + 2^1/_2 H_2O$	385	79.4	*NCEFGR*	
−6	$ZnCl_2 + 1^1/_2 H_2O$	298	74.9	*PDFHJS*	
+10	„	330	76.8	„	
20	„	368	78.6	„	
26	$1^1/_2$ aq : 1 aq	423	80.9	*H*	Übergangspunkt
26.3	$1^1/_2$ aq : $ZnCl_2$	433	81.2	*J*	Übergangspunkt
0	$ZnCl_2 + 1 H_2O$	342	77.4	*Q G K T*	
10	„	364	78.4	„	
20	„	396	79.8	„	
28	1 aq : $ZnCl_2$	436	81.3	*K*	Übergangspunkt
31	$ZnCl_2 + 1 H_2O$	477	82.7	*Q G K T*	

Temperatur °	Bodenkörper	g $ZnCl_2$ auf 100 g Wasser	% $ZnCl_2$	Kurve, Punkt	
25	$ZnCl_2$	432	81.2	*UJKV*	
40	"	452	81.9	"	
60	"	488	83.0	"	
80	"	543	84.4	"	
100	"	615	86.0	"	
262	"	∞	100	"	Schmelzpunkt

Das in Fig. 4 dargestellte Kurvennetz läfst mehrere eutektische Punkte erkennen, deren zugehörige feste Phasen teils leicht, teils,

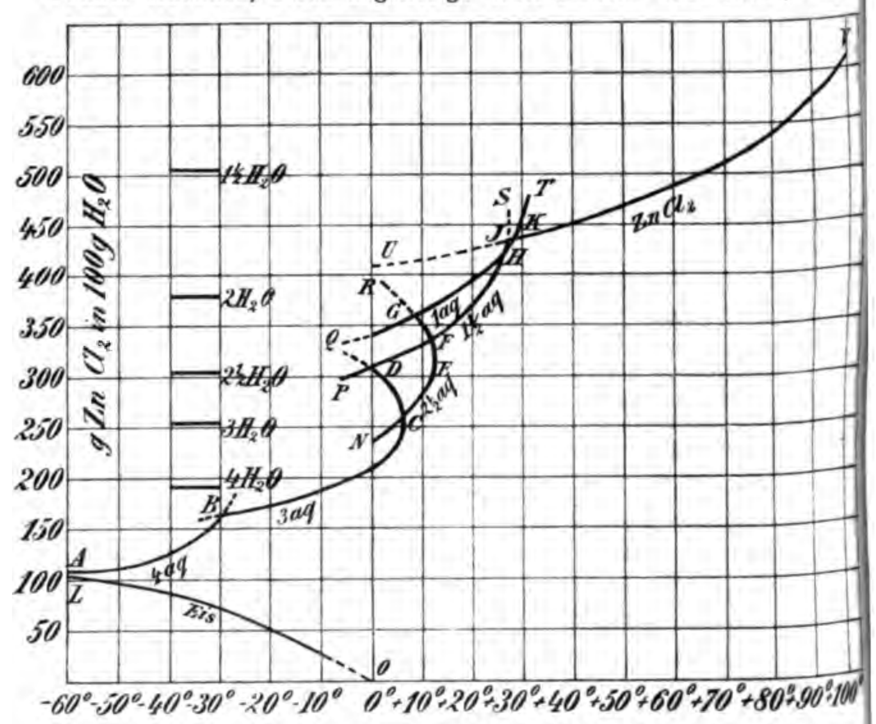


Fig. 4. Löslichkeit des Zinkchlorids.

ihrer labilen Natur wegen, schwieriger realisierbar sind. Zu den letzteren gehören die eutektischen Mischungen des wasserfreien Salzes mit den wasserreichen Hydraten. Wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, dafs die Produkte der „Entglasung" bei sehr niedriger Temperatur innige Mischungen von $ZnCl_2$ mit dem Tetrahydrat oder

Trinitrat enthalten können, so wurden diese doch nicht beobachtet; dies gelingt schon gelegentlich mit der Mischung des wasserfreien Salzes und des $2^1/_2$ Hydrat; welche beide unterhalb 0° einer gesättigten Lösung von zirka 81 % Salzgehalt entsprechen würden. Die Bildung der intermediären Hydrate mit 1 und $1^1/_2$ H_2O stört die genauere Feststellung. Ebenso schwierig ist der Durchschnittspunkt der Kurven des Monohydrats und Trihydrats genauer zu bestimmen, (zwischen —3 und —10°), da die Abscheidung des Hydrats mit $1^1/_2$ H_2O die Beobachtung beeinträchtigt.

Dagegen ist der eutektische Punkt des Sesquihydrats mit dem Trihydrat (*D*) leicht bestimmbar; beide haben fast genau bei 0° die gleiche Löslichkeit, und eine Lösung von 75.5 % Zinkchlorid gefriert bei dieser Temperatur vollständig zu einer eisähnlichen Masse, vorausgesetzt, daſs man Keime der Komponenten hinzugefügt hat; im anderen Falle wächst bei der Abkühlung nur die Viskosität der Lösung.

Die erwähnte eutektische Mischung kann man bei 0° beliebig oft erstarren lassen und schmelzen, ohne störende Abscheidungen zu bemerken. Es liegt hier also ein Gleichgewicht von groſser Haltbarkeit vor.

Aber auch hier leitet der Zusatz geeigneter Keime einen chemischen Prozeſs ein, welcher unter Wärmeentwickelung zur Abscheidung einer intermediären kristallisierten Salzform führt, indem fast die ganze Masse zu Kristallen des $2^1/_2$ Hydrats erstarrt. Der Schmelzpunkt dieser Salzform liegt erst bei 12.5° (*E*).

Bei dem Chlorzink zeigt sich also sehr auffällig die auch bei anderen Salzen mehrfach beobachtete Tatsache, daſs der Abscheidung von Kristallen aus übersättigten Lösungen nichtkristallisierte Phasen von ähnlicher Zusammensetzung vorangehen.

Von den sonstigen Übergangspunkten ist die Umwandlung vom Tetrahydrat und Trihydrat bei —30° (*B*) scharf gekennzeichnet.

Der Übergangspunkt des Trihydrats und $2^1/_2$ Hydrats (*C*) fällt in die Nähe des Schmelzpunktes vom Trihydrat bei 6.5° und läſst sich wegen der Langsamkeit der Kristallabscheidung schwer direkt beobachten.

Zwischen 26 und 28° liegen die drei Übergangspunkte des Sesquihydrats, Monohydrats und Anhydrids; diese bieten keine Besonderheiten. (*H*, *J*, *K*.)

Dietz hatte das Monohydrat in seinem ganzen Existenzgebiet als labil bezeichnet. Das ist insofern zu berichtigen, als diese Salz-

form in dem genannten Gebiet zweier Temperaturgrade stabil auftritt. Es zeigt sich also, dafs wie bei den anderen Salzen die Kurven aller beobachteten Formen sich schneiden, dafs aber unterhalb der Schnittpunkte ein Gebiet existiert, auf welchem sie nebeneinander herlaufen, und dafs das so gebildete Feld sich in der Richtung zu niedrigen Temperaturen fächerartig erweitert.

In seinem ganzen Verhalten zu Wasser zeigt das Chlorzink mancherlei Ähnlichkeit mit dem ihm chemisch nicht besonders nahe stehenden Eisenchlorid. Das Gemeinsame sind die vielfachen Gleichgewichte und Übersättigungszustände, welches bei beiden Salzen vermutlich auf gleiche Ursachen zurückzuführen sind.

Die Mannigfaltigkeit im Wassergehalt der Salze, die Wirkung der Hydrolyse, die Wahrscheinlichkeit polymerer und komplexer Moleküle (bei dem Zinkchlorid schon durch die Brüche im Kristallwassergehalt angezeigt) sind Momente, welche die Deutung der Konstitution einer Lösung aufserordentlich erschweren; sie lassen die Annahme einer Fülle verschiedener Bestandteile in den viskosen Lösungen zu, deren gegenseitiges Einwirken dem Verharren der Salze im Zustande der Lösung wesentlich Vorschub leisten wird.

Charlottenburg, den 16. Januar 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1905.

Über die
Anwendbarkeit von Quarzgeräten im Laboratorium.

Von

F. Mylius und A. Meusser.

Mitteilung aus der Physik.-Technischen Reichsanstalt.

Die Firma C. W. Heraeus stellte in dankenswerter Weise der Reichsanstalt im Jahre 1903 einige Quarzgeräte zur Verfügung, deren Prüfung nach chemischen Gesichtspunkten folgendes ergeben hat.

1. Wasser greift den verglasten Quarz weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° merklich an; eine Auflösung von Kieselsäure konnte nicht festgestellt werden.

„Das elektrische Leitvermögen des Wassers wurde durch Gefäfswände oder eingetragenes gereinigtes Quarzglaspulver ebensowenig nachweisbar beeinflufst wie sonst durch „unlösliche Kieselsäure". Auch längeres Digerieren bei 80°, wobei man die vom Bunsenbrenner entwickelte Schwefelsäure sorgfältig fern hielt, wirkte nicht merklich. Der Quarzkolben läfst sich sogar zum Reinigen von Wasser verwenden, wenn man dieses darin kocht und dadurch die Kohlensäure austreibt; das Leitvermögen verminderte sich dabei z. B. auf $0.72 \cdot 10^{-6}$.

Auffällig ist die hervorragende Neigung zu Siedeverzügen; man mufste zuweilen dauernd kräftig schütteln, um das Sieden zu erhalten, ohne dafs die Fällung herausgeschleudert wurde."[1]

2. Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, sowie die Lösungen alkalisch reagierender Salze bringen, wie zu erwarten war, Kieselsäure

[1] Dieser auf Versuchen von F. Kohlrausch beruhende Abschnitt ist aus dem Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt für 1903 entnommen, *Zeitschr f. Instrum.* **1904**, 176. Über die oben erwähnten Beobachtungen an pulverisierter „unlöslicher Kieselsäure" vergl. Kohlrausch und Rose, *Wied. Ann.* **50** (1893), 133.

in Lösung. Die Einwirkung zeigt sich schon bei niedriger Temperatur, wird aber in der Wärme vielmal stärker, wie die nachstehenden in zeitlicher Reihenfolge aufgeführten Versuche ergeben.

Quarzkolben, Inhalt 78 ccm, benetzte Oberfläche 89 qcm.

Versuchs Nr.	Reagens	Zeitdauer der Berührung	Temperatur °	Gewichtsabnahme in mg[1]
1	Wasser	viele Tage	18—100	0
2	Ammoniaklösung 10 %	2 Tage	18	0.8
3	Natronlauge 10 %	2 „	18	0.4
4	Natronlauge 30 %	2 „	18	0
5	Kalilauge 30 %	4 „	18	1.2
6	Natronlauge 2 fach norm.	3 Stdn.	100	48.4
7	Natriumkarbonat 2 fach n.	3 „	100	12.4
8	Kalilauge 2 fach norm.	3 „	100	31.0
9	Natronlauge 2 fach norm.	3 „	100	33.4
10	Natriumkarbonat 2 fach n.	3 „	100	8.4
11	Kalilauge 2 fach norm.	3 „	100	64.2
12	Natronlauge 2 fach norm.	3 „	100	
13	Natronlauge normal	14 Tage	18	2
14	„	14 „	18	1.8
15	Natriumkarbonat normal	14 „	18	0.6
16	Barytlösung gesättigt	14 „	18	0
17	Natriumphosphat gesättigt	14 „	18	0
18	Phosphorsäure normal	14 „	18	0
19	Ammoniak 10 %	14 „	18	0
20	Ammoniak 25 %	60 „	18	0
21	„	6 Stdn. bei viermal erneuter Füllung	bis 60	2.6

Gesamtverlust des Kolbens 207.2 mg.

Eine Korrosion des Kolbens war nicht zu beobachten; die Wandungen erschienen dem Auge so glatt wie bei dem frisch hergestellten Kolben.

3. Barytwasser, 6 Monate unter Luftabschlufs im Quarzgefäfs bei 18° aufbewahrt, läfst an den Wänden kleine prismatische Kristalle entstehen, welche durch verdünnte Salzsäure ohne Gasentwickelung unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zerstört werden; sie bestehen also aus Baryumsilikat.[2]

[1] Für die Wägungen mag ein möglicher Fehler von ±0.2 mg zugestanden werden; genaue Wägungen würden bei den Versuchen Nr. 4 und 16—19 eine Abnahme ergeben haben.

[2] Vergl. Jordis und Kanter, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 418.

4. Verdünnte Säuren mit Ausnahme von Fluorwasserstoffsäure ifen bei Zimmertemperatur oder bei 100° den Quarz nicht rklich an.

5. Konzentrierte Schwefelsäure ist bei 18° und bei 100° ohne ɪentliche Einwirkung.

6. Phosphorsäure ist bei 18° ohne Einwirkung. Bei dem Kon- trieren im Quarztiegel tritt jenseits 400° eine chemische Reaktion , welche eine starke Korrosion und die Abscheidung von weifsem icylphosphat hervorruft.

7. Fluorwasserstoffsäure hat stark lösende Wirkung.

8. Aus 30 $^0/_0$ iger Kalilauge absorbieren Quarzgefäfse Kali; das- be kann nicht durch wiederholtes Abspülen mit kaltem Wasser, hl aber durch Auskochen in Lösung gebracht werden. Der Nach- is geschah durch rote Lacmoïdlösung, welche durch das ausge- gte Kali blau gefärbt wird. Mit 30 $^0/_0$ iger Natronlösung ist ter gleichen Bedingungen keine Absorption bemerkt worden.

9. Quarzgefäfse haben die Fähigkeit, gewisse Farbstoffe aus en Lösungen zu absorbieren. Dies wurde z. B. beobachtet bei stündiger Berührung mit wässerigen Lösungen von Methylenblau[1], ngorot und Rhodamin, mit alkoholischer Lösung von Anilinblau d mit (feuchter) ätherischer Lösung von Jodëosin.[2]

Die Mengen der absorbierten Farbstoffe sind äufserst klein; haften den Quarzwandungen nach dem Abspülen als ein gleich- fsig gefärbter Überzug an und können ihnen durch heifse Lösungs- tel wieder entzogen werden.

Die Frage, ob und inwieweit die Fähigkeit verglasten Quarzes Absorption bestimmter Stoffe sich auch auf die Lösungsmittel l zumal auf das Wasser erstreckt, erfordert besonders sorgfältige rsuche.

Die zunehmende Anwendung von Quarzgeräten im Laboratorium in erster Linie durch die Feuerbeständigkeit des Materials und ıe Wiederstandsfähigkeit gegen Temperaturveränderungen bedingt; Benutzung von Quarzröhren zu den mannigfachsten physikalischen ecken ist bekannt; als Beispiel für den Gebrauch im chemisch- ılytischen Laboratorium mag an die Glühröhrchen für die Arsen-

[1] Vergl. G. Quincke, *Ann. d. Rhys.* [4] 7 (1902), 74.

[2] Die Absorption von Jodeosin durch Quarz ist von wesentlich geringerer ſsenordnung als diejenige, welche durch das Alkali des Glases be- kt wird.

bestimmung nach Stas erinnert werden, für welche sich der schwer schmelzbare Quarz besonders gut eignet. Freie Gasflammen bewirken hier aber leicht eine zunehmende Korrosion des Quarzes, welche seine Verwendbarkeit etwas beeinträchtigt.

In zweiter Linie kommt die chemische Homogenität des Materials, seine Indifferenz gegenüber Verwitterungseinflüssen und die chemische Widerstandsfähigkeit gegen Wasser vorteilhaft in Betracht.

So wird man Quarzgefäfse gern benutzen bei genauen chemischen Arbeiten mit neutralen oder sauren wässerigen Lösungen, bei welchen in weniger guten Glasgefäfsen eine Verunreinigung durch Alkalien zu befürchten ist.

Dagegen wird durch die vorstehenden Beobachtungen die Erfahrung bestätigt, dafs die Quarzgeräte gegenüber alkalischen Flüssigkeiten keinen Vorzug vor Glasgeräten besitzen, da in beiden Fällen festes Material in Lösung geht.

Bei genauerem Arbeiten ist man hier wie früher auf den Gebrauch der Edelmetalle angewiesen, deren Verwendung auch bei den Arbeiten mit Fluorwasserstoff und zahlreichen Schmelzflüssen unentbehrlich erscheint.

Dem Porzellan gegenüber haben Geräte aus geformtem Quarz wesentlich den Vorteil der Durchsichtigkeit.

Charlottenburg, den 5. November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1905.

Weitere Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide.

Von

A. Gutbier und G. Hofmeier.

Während unserer Untersuchungen über die Kolloide haben wir uns auch bemüht, die Hydrosole des Wismuts, des Kupfers und des Quecksilbers darzustellen und beabsichtigen, im folgenden über diese Versuche kurz zu berichten.

1. Wismut.

Bereits im Jahre 1853 hat R. Schneider[1] Reduktionsversuche von weinsaurem Wismutoxydkalium mittels Zinnchlorür ausgeführt und mitgeteilt, dafs er hierbei eine undurchsichtige, braungefärbte Flüssigkeit erhalten habe, die er für eine Lösung von zinnsaurem Wismutoxydul hielt. Da aber in dieser Flüssigkeit auf Zusatz von Elektrolyten Sedimentation eintritt, so wiesen Vanino und Treubert[2] mit Recht darauf hin, dafs das Wismut höchstwahrscheinlich in kolloidal gelöstem Zustande als Metall in der Flüssigkeit enthalten sein würde; A. Lottermoser[3] gelangte denn auch zu dem Wismutsol, als er eine schwach salpetersaure Wismutnitratlösung bei Gegenwart von Ammoniumzitrat und Ammoniak mittels Zinnchlorür reduzierte.

Bei unseren Arbeiten über die reduzierende Wirkung von Hydrazinhydrat haben wir auch Versuche angestellt, das flüssige Hydrosol des Wismuts mit Hilfe des genannten Reduktionsmittels darzustellen, doch hat es sich gezeigt, dafs sich gerade in diesem Falle Hydrazinhydrat absolut reaktionsunfähig zeigt.

[1] *Pogg. Ann.* 88, 45.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 1072.

[3] Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901.

Dagegen haben wir in der unterphosphorigen Säure, die ja bekanntlich schon von W. MUTHMANN und F. MAWROW[1] zur quantitativen Bestimmung des Wimuts verwendet worden ist, ein Mittel gefunden, welches die vorübergehende Isolierung von kolloidalem Wismut gestattet.

Versetzt man nämlicheine auf 70—80° erwärmte sehr verdünnte und nur schwache salzsaure Lösung von Wismutoxychlorid mit einigen Tropfen ca. 10 % iger unterphosphoriger Säure, so trübt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit, nimmt eine schmutziggraue Farbe an und scheidet nach nicht zu langer Zeit metallisches Wismut ab.

Trotz der gröfsten Verdünnung und trotz aller Vorsichtsmafsregeln gelang es uns aber doch nicht, haltbare Lösungen von kolloidalem Wismut zu erhalten; setzt man aber der Wismutchloridlösung vor der Reduktion wieder das gleiche Volumen einer 1 % igen Gummilösung zu, so gestaltet sich das Resultat des Versuches ganz anders; denn dann färbt sie die Lösung erst nach längerer Zeit hellbraun und später dunkelbraun, während sie im auffallenden Lichte wiederum den bei so vielen Metallsolen bemerkten Petroleumschimmer zeigt.

Da aber merkwürdigerweise dieser Versuch nicht immer glatt gelingt, haben wir mit folgender geringen Abänderung der Versuchsbedingungen und dann immer mit Erfolg gearbeitet: Eine bestimmte Menge starkverdünnter Gummilösung wurde mit einigen Tropfen unterphosphoriger Säure versetzt, dann gut erwärmt und hierauf mit dem gleichen Volumen einer Wismutchloridlösung vermischt. Nach kurzer Zeit schon färbte sich die Flüssigkeit tiefbraun und zeigte nun, solange sie noch heifs war, alle Eigenschaften einer kolloidalen Lösung: Durch Schütteln mit Baryumsulfat oder mit Tierkohle wurde das Hydrosol zerstört; durch Eindampfen liefs sich die kolloidale Lösung ziemlich stark konzentrieren, ohne Zersetzung zu erleiden.

Bei dem Erkalten der Flüssigkeit machten wir aber folgende interessante Beobachtung: Die Flüssigkeit, welche, wie gesagt, in der Hitze tiefbraun gefärbt war, verlor mit abnehmender Temperatur immer mehr von ihrer Färbung und wurde mit der Zeit wasserklar; derselbe Vorgang trat auch während der Dialyse ein. Wurde nun die Flüssigkeit wieder erwärmt, so entstand — auch bei den dialysierten Pseudolösungen — wieder das dunkelbraun gefärbte, im

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **13**, 209.

auffallenden Lichte Petroleumschimmer zeigende Wismutsol, das dann während des Erkaltens nach und nach wieder wasserklar wurde.

Welche Verhältnisse diese interessante Erscheinung hervorrufen, konnten wir leider nicht mit vollständiger Sicherheit ergründen; es scheint aber, dafs das kolloidale und somit in feinster Verteilung vorhandeng Wismut an der Luft leicht oxydiert und dann von der vorhandenen Salzsäure wieder aufgelöst wird und dafs sich die unterphosphorige Säure, sowie die Salzsäure durch die Dialyse nur schwer entfernen lassen, so dafs beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder Reduktion und somit Bildung des Hydrosols stattfindet.

2. Kupfer.

In dem Umstande, dafs auch dieses Element in fein verteiltem Zustande aufserordentlich oxydationsfähig ist, ist die allgemein bekannte Schwierigkeit, dieses Metall in dauerhafte Hydrosole überzuführen, begründet.

Bisher ist kolloidales Kupfer nur einmal in reinem Zustande und zwar von J. Billitzer[1] gewonnen worden, während A. Lottermoser[2] nur ein mit Zinnsäure gemengtes Präparat erhielt.

Auf Grund der Versuche, welche der eine von uns bereits mitgeteilt hat[3], haben wir — neben anderen Reduktionsmitteln[4] — das Hydrazinhydrat verwendet und folgende Resultate erhalten.

Läfst man eine verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat — 1 : 2000 — auf ammoniakalische Kupfersulfatlösung — 1 : 1000 — in der Wärme einwirken, so erhält man ein Hydrosol, das bei anhaltendem Erhitzen metallisches Kupfer abscheidet.

Bei Gegenwart von Gummiarabikum kann man nun auch wieder dieses Sol in besser haltbarem Zustande gewinnen; eine derartige Flüssigkeit, welche sofort nach der Bereitung in einen — vorher längere Zeit in Wasser gelegenen — Pergamentpapiersack eingefüllt und vier Tage lang gegen Wasser dialysiert worden war, besafs im auffallenden Lichte eine kupferbraunrote Farbe und erschien im durchfallenden Lichte prachtvoll blau gefärbt.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1929.

[2] l. c.

[3] A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **32**, 355.

[4] Vergl. G. Hofmeier, „Über anorganische Kolloide und Kryptoide". Inauguraldissertation, Erlangen 1904.

Auch dieser Flüssigkeit kamen alle bekannten Eigenschaften der Hydrosole zu. Unter Abschluſs der Luft hält sich das kolloidale Kupfer ganz gut eine Zeitlang; bleibt es aber der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so tritt infolge der leichten Oxydierbarkeit mit der Zeit ein Farbenumschlag ein: die Flüssigkeit verliert zunächst den charakteristischen rotbraunen Schimmer und erscheint schlieſslich als eine klare grüne, mitunter auch grüngelb gefärbte Lösung.

3. Quecksilber.

Versuche, das Quecksilber in den kolloidalen Zustand überzuführen, sind zwar ziemlich häufig aber meist nur ohne Erfolg angestellt worden; nur J. BILLITZER[1] ist es bisher gelungen, kolloidales Quecksilber in reinem Zustande zu gewinnen.

Wir haben nun die von dem einen von uns bereits in wässeriger Lösung ausgeführten Reduktionsversuche[2] unter Anwendung von Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchloridlösungen bei Gegenwart von Gummiarabikum wiederholt und vorübergehend das flüssige Hydrosol des Quecksilbers in Gestalt einer braungefärbten Flüssigkeit erhalten, die aber merkwürdigerweise trotz des schützenden Kolloids nur wenig Beständigkeit besaſs und schon bald nach der Bereitung eine graue Farbe annahm, um kurz darauf zu koagulieren.

Ebenso ergebnislos verlief auch der Versuch, eine starkverdünnte wässerige Lösung von NESSLERS Reagens bei Gegenwart von Gummiarabikum durch Hydrazinhydrat zu reduzieren; obwohl das flüssige Hydrosol des Quecksilber hierbei gebildet wurde, konnten beständige Lösungen nicht gewonnen werden.

Wir haben daher weitere Versuche in dieser Richtung aufgeben müssen.

---

[1] l. c.

[2] A. GUTBIER, l. c.

[3] l. c. vergl. G. HOFMEIER, l. c.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Dezember 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1905.

Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit.

Von

HERMANN GROSSMANN.

Über die Sulfite der seltenen Erden finden sich in der Literatur vereinzelte Angaben, die nur zum Teil zutreffend sind.

Von besonderem Interesse ist bei der Bedeutung des Thoriums für die Gasglühlichtindustrie eine neuere Arbeit von CHAVASTELON[1] nach welcher sich Thorium mit neutralem Natriumsulfit bequem von den dreiwertigen Ceriterden trennen läſst. Setzt man nämlich eine konzenzentrierte warme oder kalte Lösung von Na_2SO_3 zu Thoriumsalzlösungen, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag im Überschuſs des Fällungsmittels wieder auf, während vorhandene Ceriterden und eine geringe Menge Thorium als unlösliche Sulfite ausfallen. Es fehlt jedoch völlig an quantitativen Versuchen über die Brauchbarkeit der Trennung bei geringem Thoriumgehalt, noch ist der Mechanismus der Reaktion zwischen Thoriumsalzen und Natriumsulfit aufgeklärt.

Bei Wiederholung der Versuche von CHAVASTELON wurde zuerst nochmals die Reaktion zwischen Natriumsulfit und reinem Thoriumsalz (es kam käufliches Nitrat zur Anwendung) studiert. Es zeigte sich bald, daſs seine Angaben nur zum Teil richtig waren. Während bei Anwendung kalter konzentrierter Sulfitlösung der anfangs ausfallende gallertartige Niederschlag sich glatt auflöste, fielen beim Erhitzen der Lösung erhebliche Mengen amorpher Niederschläge verschiedener Zusammensetzung aus. Es erschien deshalb die Anwendung warmer Lösungen von vornherein nicht günstig für eine Trennung des Thoriums. Um die Frage der praktischen Brauch-

[1] *Compt. rend.* **130,** 781.

barkeit der Trennung zu prüfen, stellte ich Lösungen her, deren Gehalt an Thorium ungefähr dem Verhältnis entsprach, in welchem dieses Element im Monazitsand enthalten ist. Vorher wurde jedoch das Verhalten einer neutralen Lösung der Ceriterden, wie man sie leicht aus dem sogenannten Cerium oxalicum purum des Handels herstellen kann,[1] gegen Na_2SO_3 geprüft. Die Fällung verläuft quantitativ. Im Filtrat lassen sich charakteristische Absorptionsstreifen des Didyms nicht mehr erkennen. Die angewandte Lösung enthielt 16.744 g Oxyde in 100 ccm, während der Gehalt der Thoriumnitratlösung 1.754 g ThO_2 im gleichen Volum betrug. Dieses Gewichtsverhältnis von 9.5 : 1 entspricht ungefähr dem Thoriumgehalt des Monazits.

Die gemischten Lösungen, je 10 ccm, wurden tropfenweis unter automatischer Rührung in stark überschüssige, kalte, konzentrierte Sulfitlösung (20—50 %) gegeben, das Umrühren 3—4 Stunden fortgesetzt, die Niederschläge abfiltriert und das Filtrat durch HCl zersetzt, bis zur Entfernung des Schwefeldioxyds erhitzt und mit Ammoniak gefällt. Es ergab sich jedoch, daſs bei Anwendung dieser Mengenverhältnisse, bei der die Thoriummenge, obwohl absolut genommen gering, doch gröſser war als in vielen technischen Produkten, nur geringe Mengen Thorium in Lösung gingen (bis zu 10 %).

Auſserdem enthielt dieses Thorium noch geringe Mengen Cer, wie die braune Farbe des Oxyds bewies. 90 % Thorium und mehr blieben mit den Sulfiten der Cererden im Niederschlag und lassen sich leicht durch H_2O_2 nach der Methode von Lecoq de Boisbaudran[2] nachweisen. Nach diesen unter den verschiedensten Verhältnissen (Variierung der Sulfitkonzentration und der Temperatur) ausgeführten erfolglosen Versuchen, besitzt die Trennungsmethode von Chavastelon bei geringem Thoriumgehalt keinen praktischen Wert.

Es blieb dennoch noch die Frage zu lösen, auf welchen chemischen Vorgang die Reaktion zwischen Thoriumnitrat und Natriumsulfit beruhe, denn in dem Verhalten dieses Reagenzes liegt ein charakteristischer Unterschied des Thoriums und des Zirkoniums einerseits und der dreiwertigen Ceriterden.

Auf das Verhalten des Ammoniumsulfits gegen lösliche Zirkonsalze hatte 1844 bereits Hermann[3] aufmerksam gemacht. Nach ihm

[1] Durch Kochen mit konz. HNO_3 erhält man die Nitrate, die Lösung wird vorsichtig mit NH_3 neutralisiert.

[2] *Compt. rend.* **100**, 605; *J.* **1885**, 493.

[3] *Journ. prakt. Chem.* **38** (1884), 85.

gibt dieses Reagenz einen gallertartigen Niederschlag, der sich im Überschufs des Fällungsmittels löst. Diese Lösung soll weder durch NH_3 noch durch Alkalihydroxyd fällbar sein. Diese Angabe ist jedoch nicht zutreffend. Die Lösung in überschüssigem $(NH_4)_2SO_3$ wie im neutralem Natriumsulfit, welches sich gleich verhält, wird durch KOH und NH_3 sofort gefällt. Die klaren Lösungen in überschüssigem Sulfit scheiden übrigens nach 12—24 Stunden in der Kälte, in der Hitze sofort, gallertartige, schwer filtrierbare Niederschläge ab, die nach dem Trocknen auf Ton zu glasigen Massen werden, die sich selbst in konzentriertem HCl schwer lösen. Die Analyse eines in der Kälte aus Natriumsulfit erhaltenen und getrockneten Niederschlags ergab auf ein Mol. ZrO_2 (34.98 %) $^1/_2$ Mol. Na_2O (8.88 %). Die Bestimmung der schwefligen Säure gelang bisher weder durch Schmelzen mit Salpeter und Soda, noch auf anderem Wege. Während $(NH_4)_2SO_3$ sich gegen Zirkonsalze gleich dem Natriumsalz verhält, zeigen beide Verbindungen gegen Thoriumnitrat abweichendes Verhalten.[1] $(NH_4)_2SO_3$ fällt in verdünnter Lösung quantitativ das Thorium als basisches Sulfit und löst bei sehr starker Konzentration geringe Mengen des Niederschlages, während der durch Natriumsulfit gefällte Niederschlag sich überaus leicht im Überschufs des Fällungsmittels wieder löst.

Aus der konzentrierten kalten Lösung von $Th(NO_3)_4$, welche mit der zur Wiederauflösung des anfangs entstandenen, gallertartigen, basischen Sulfits gerade ausreichenden Menge Natriumsulfit versetzt war, schied sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen über konzentriertes H_2SO_4 ein weifses Pulver ab, dessen Analysen auf ein basisches Thoriumnatriumsulfit von konstantem Molekularverhältnis beider Metalle, wie mehrere Darstellungen ergaben, wies. Die Lösung gibt mit Alkalien und Ammoniak Niederschläge von Thoriumhydroxyd, die Komplexität der Doppelverbindung ist demnach keine sehr starke.

Thorium und Natrium wurden wie üblich bestimmt. Die Bestimmung der schweflichen Säure geschah durch Lösung des Doppelsulfits in Alkalikarbonat und Kochen der Lösung mit Brom. Nach vorsichtiger Neutralisation mit HCl und Fortkochen des Broms wurde erst $BaCl_2$ gefällt. Die Oxydation verläuft nicht ganz quantitativ und die gefundenen Werte waren meist etwas zu niedrig, doch versagten die jodometrischen Methoden in diesem Falle durchaus und

[1] Es wäre interessant zu untersuchen, ob auf diesem Wege eine Scheidung des Zirkons und Thoriums ausführbar sei.

ergaben zu verschiedene Werte. Die Analyse des zuerst erhaltenen Produktes, welche auf Ton getrocknet war, führte zu der Formel:

$$Th_2(OH)_2(SO_3)_3 2Na_2SO_3 + 22H_2O.$$

0.600 g S ergaben 0.2274 g ThO_2 und 0.1434 g Na_2SO_4
0.690 g S ergaben 0.2584 g ThO_2
0.471 g S ergaben 0.1760 g ThO_2 und 0.1100 g Na_2SO_4
0.432 g S ergaben 0.3604 g $BaSO_4$
0.589 g S ergaben 0.4960 g $BaSO_4$
0.3684 g S ergaben 0.3210 g $BaSO_4$.

Ber. Th 33.53; Na 6.65; S 11.57.
Gef. Th 32.92, 32.85, 33.31; Na 7.75, 7.57; S 11.46, 11.97, 11.56.

Eine zweite Darstellung ergab bis auf den Wassergehalt, auf den ich keinen zu grofsen Wert lege, die Formel:

$$Th_2(OH)_2(SO_3)_3 2Na_2SO_3 + 12H_2O,$$

welche am besten den Analysenresultaten entspricht.

0.430 g S ergaben 0.1930 g ThO_2 und 0.1080 g Na_2SO_4
0.506 g S ergaben 0.463 g $BaSO_4$.

Ber. Th 38.49; Na 7.63; S 13.27.
Gef. Th 39.45; Na 8.16; S 12.59.

Das basierte Thoriumnatriumsulfit ist in reinem Wasser nicht löslich, dagegen leicht in verdünnter HCl. Von Alkalikarbonat und Bikarbonat wird es gleichfalls leicht und fast vollständig gelöst, jedoch trüben sich diese Lösungen beim Kochen.

Neutrales Kaliumsulfit verhält sich dem Natriumsalz ähnlich. Der ausfallende Niederschlag von basischem Thoriumsulfit (der alkalihaltig ist) löst sich im Überschufs des Fällungsmittels wieder auf. Aus der klaren Lösung schied sich über konzentrierter H_2SO_4 nach 12 Stunden eine gallertartige Masse aus, die abgeprefst wurde und nach dem Trocknen ein amorphes weifses Pulver darstellte. Die Analyse ergab die von der Zusammensetzung des Natriumsalzes abweichende Formel:

$$Th(OH)_2SO_3 2K_2SO_3 + 10H_2O.$$

0.684 g S ergaben 0.1830 g ThO_2 und 0.2780 g K_2SO_4
0.560 g S ergaben 0.1480 g ThO_2 und 0.2320 g K_2SO_4
0.4710 g S ergaben 0.3700 g $BaSO_4$
0.3750 g S ergaben 0.2904 g $BaSO_4$.

Ber. Th 28.81; K 18.58; S 11.41.
Gef. Th 29.25, 29.61; K 18.25, 18.18; S 10.78, 10.63.

Versuche, durch Lösen von Thoriumhydroxyd in Bisulfitlösungen
ppelverbindungen zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Lösungen
ı Thoriumsulfit werden durch Bisulfite gefällt. Die Niederschläge
d im Überschuſs des Fällungsmittels nur wenig löslich. Neutrale
sungen der Ceriterden werden ebenfals durch Alkalibisulfit gefällt,
r reines Cerosalz gibt leicht lösliche Niederschläge entsprechend
· grofsen Löslichkeit des Cerosulfits in freier schwefliger Säure.[1]
Schweflige Säure fällt aus konzentrierten Lösungen von Thorium-
rat einen starken weifsen Niederschlag von basischem Sulfit, im
trat bleibt infolge der Anwesenheit der freien Salpetersäure etwas
orium gelöst.

Die Analyse des amorphen Niederschlages, der auf Ton ge-
cknet war, ergab die Formel:

$$Th_2(OH)_2(SO_3)_3 + 37 H_2O.$$

0.525 g S ergaben 0.2000 g ThO_2
0.387 g S ergaben 0.1416 g ThO_2
0.329 g S ergaben 0.1210 g ThO_2
0.2722 g S ergaben 0.1450 g $BaSO_4$.

Ber. Th 33.09; S 6.85.
Gef. Th 33.49, 32.15, 32.33; S 7.27.

Das neutrale Sulfit hat CLEVE[2] durch Lösen von ThO_2 in
sseriger SO_2 erhalten. DAVIDSOHN[3] erhielt an Stelle der CLEVEschen
rmel $Th(SO_3)_2H_2O$ ein Salz von der Zusammensetzung $Th(SO_3)_2.4H_2O$.

Thoriumhydroxyd löst sich nur sehr schwer in der Säure auf
d fällt beim Erwärmen der Lösung nieder. Dieses Verhalten
gen auch die Sulfite des Cers, Lanthans und Didyms,[4] von
nen das Lanthansulfit sich beim Einleiten von SO_2 in eine kalte
sserige Suspensension des Hydroxyds bildet und zwar leichter
; das Thoriumsulfit, aber viel schwerer als Cersulfit in Lösung
ht. Didymoxyd löst sich nach den Beobachtungen von MARIGNAC[5]

---

[1] *Bull. soc. chim.* [2] 21, 539.
[2] *Bull. soc. chim.* [2] 21, 121.
[3] Inaugural-Dissertation, Berlin 1902, S. 36.
[4] CLEVE, *Bull. soc. chim.* [2] 21, 251.
[5] *Ann. chim. phys.* [3] 38, 167.

ebenfalls sehr leicht in wässeriger SO_2 und fällt beim Erwärmen der Lösung nieder. Auf diesem verschiedenen Verhalten der Hydroxyde gegen schweflige Säure beruht das Patent der Herren BUDDEUS, PREUSSNER, ITZIG und OPPENHEIMER,[1] welche die Monazit-oxyde mit schwefliger Säure behandeln, wobei ein relativ thorreiches Material zurückbleibt, während die Cerbasen meist in Lösung gehen.

Einige Beobachtungen über die Sulfite des Cers und Lanthans seien hier noch kurz angefügt. Lanthansulfit wurde beim Einleiten von SO_2 in eine wässerige Suspension von frisch gefälltem Lanthanhydroxyd unter Eiskühlung erhalten. Die vom überschüssig nicht gelösten Hydroxyd abfiltrierte Flüssigkeit ergab sofort eine zuerst amorphe weiſse Abscheidung, die nach kurzem Stehen über H_2SO_4 kristallinisch wurde und aus farblosen weiſsen Nadeln bestand. Beim Kochen der Lösung fiel ein amorpher Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen, falls noch freie Säure vorhanden war, wieder löste. Bei längerem Kochen fallen starke basische, in der Kälte nicht lösliche Niederschläge aus. Die Analyse ergab mit Ausnahme des wieder zu niedrig gefundenen S-Gehaltes auf die Formel $La_2(SO_3)_3 + 3H_2O$ stimmende Zahlen

0.2478 g S ergaben 0.1412 g La_2O_3
0.2166 g S ergaben 0.1252 g La_2O_3
0.1830 g S ergaben 0.2214 g $BaSO_4$.

Ber. La 48.52; S 16.84.
Gef. La 48.53, 49.27; S 16.20.

Die aus Lanthanchlorid durch Na_2SO_3 erhaltene kristallinische Fällung enthielt ca. 2% Natriumsulfit, eine Doppelverbindung liegt jedoch nicht vor.

Der durch Fällung aus Ceronitrat erhaltene Niederschlag, der schleimig war, ergab nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen auf Ton eine rosa gefärbte Masse von der Formel $Ce_2(SO_3)_3 + 7H_2O$

0.431 g S ergaben 0.2305 g CeO_2
0.339 g S ergaben 0.1840 g CeO_2
0.385 g S ergaben 0.3980 g $BaSO_4$.

Ber. Ce 43.34, S 14.89.
Gef. Ce 43.55, 44.18; S 14.19.

---

[1] *Chem. Centrbl.* 1897 I, 486.

Durch Lösen von Cerokarbonat in schwefliger Säure wurde ein n schwach rosa gefärbten Nadeln kristallisiertes Cerosulfit nach ängerem Stehen über konzentrierter H_2SO_4 erhalten. Nur bei Anwendung konzentrierter Lösungen gelingt die Darstellung, aus verdünnten Lösungen wird schliefslich nur Cerosulfat erhalten. Die Lösung der Cerosulfits in schwefliger Säure zeigt besonders schön die Fällung in der Hitze und Lösung beim Abkühlen. Ich möchte diese im Reagenzglas leicht ausführbare Reaktion als Vorlesungsversuch zur Demonstration geringer Löslichkeit in der Wärme empfehlen.

Die Formel des Salzes ist $Ce_2(SO_3)_3 + 9H_2O$. Jolin[1] erhielt ein Salz von der Formel $Ce_2(SO_3)_3.3H_2O$.

0.2700 g S ergaben 0.1370 g CeO_2
0.3040 g S ergaben 0.1550 g CeO_2
0.2950 g S ergaben 0.3000 g $BaSO_4$.

Ber. Ce 41.06; S 14.10.
Gef. Ce 41.30, 41.50; S 13.97.

Die Sulfite des Praseodyms und Neodyms dürften dem Cersulfit sich ähnlich verhalten, wie die Untersuchung des Didymsulfits durch Marignac[2] zeigte.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse:

I. Neutrales Natriumsulfit fällt die dreiwertigen Ceriterden quantitativ als neutrale Sulfite, während Thorium und Zirkoniumsalze im Überschufs des Fällungsmittels leicht lösliche, gallertartige Niederschläge basischer Sulfite liefern. In der Lösung des Thoriumsalzes ist die Existenz komplexer Alkalithoriumsulfite anzunehmen; in festem Zustand wurde das Salz $Th_2(OH)_2(SO_3)_3.2Na_2SO_3 + aq$ isoliert. Aus der Lösung in Kaliumsulfit liefs sich die Verbindung $Th(OH)_2SO_3.2K_2SO_3 + aq$ isolieren.

II. Die Trennungsmethode von Chavastelon ist bei geringem Thoriumgehalt, wie ihn der Monazitsand zeigt, praktisch unbrauchbar.

III. Neutrales Ammoniumsulfit fällt verdünnte Lösungen von Thoriumnitrat als basisches Sulfit, Zirkonnitrat gibt mit überschüssigem Sulfit eine klare Lösung, aus der sich nach 12 Stunden gallertartiges Ammoniumzirkonsulfit abscheidet.

[1] *Bull. soc. chim.* [2] 21, 539.

[2] l. c.

IV. Die Tendenz zur Bildung von Alkalidoppelsulfiten ist bei den stärker basischen Ceriterden nicht vorhanden. Die Löslichkeit der Hydroxyde in wässeriger SO_2 nimmt in folgender Reihenfolge ab: Ce, Di, La, Th. Die Sulfite fallen als neutrale Salze aus den Lösungen bei Gegenwart freier Säure beim Erwärmen aus.

Herrn Privatdozent Dr. R. J. Meyer möchte ich für die Überlassung einer Reihe wertvoller Präparate und seinen mir jederzeit freundlichst gewährten Rat meinen besten Dank aussprechen.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1905.

Zersetzungsvorgänge an der Anode bei einigen Thallium-, Wismut- und Silbersalzen.

Von

MARGRETE BOSE.

Mit 12 Figuren im Text.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit bezweckt die Untersuchung der Anodenvorgänge bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen einiger Thallium-, Wismut- und Silbersalze, wenn dieselben bei Zimmertemperatur zwischen unangreifbaren Elektroden elektrolysiert werden.

I. Versuchsanordnung.

Die Anordnung der benutzten Apparate und Instrumente war folgendermafsen getroffen: Zwei Stromquellen A_1 A_2 (Fig. 1) waren

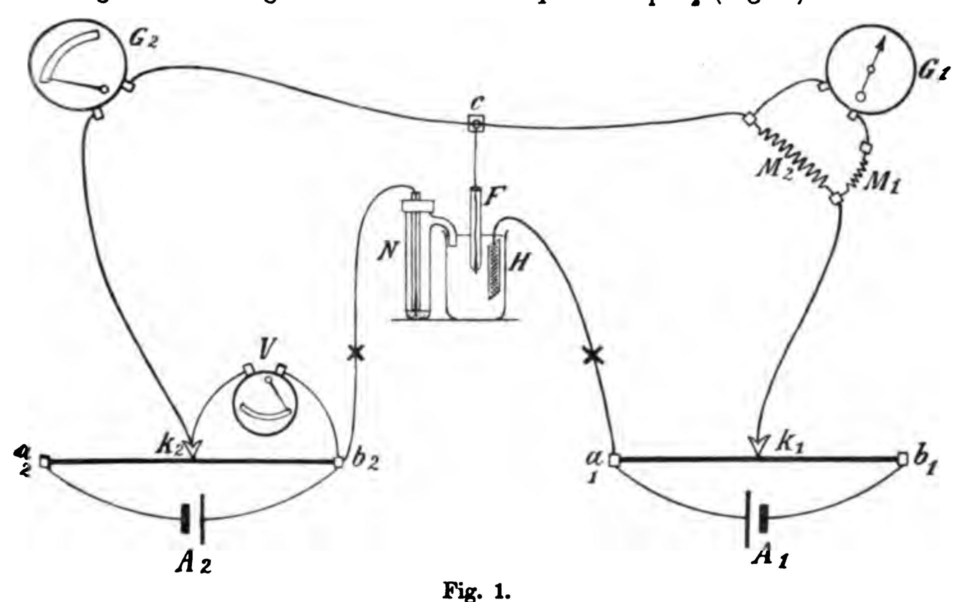


Fig. 1.

geschlossen je durch einen Meſsdraht $a_1\,b_1$ und $a_2\,b_2$. Von dem Meſsdraht $a_1\,b_1$ konnte mit Hilfe eines Gleitkontakts k_1 eine variable Spannung an die aus der Versuchselektrode und einem Platinblech gebildete Zelle gelegt werden, während der Meſsdraht $a_2\,b_2$ dazu diente, die elektromotorische Kraft des aus der Versuchselektrode und der Normalelektrode gebildeten Elements durch Kompensation zu messen.

Von den zwei in dieser Weise gebildeten Stromkreisen war der erste, der zur Elektrolyse diente, durch ein genügend empfindliches Galvanometer G_1 als Strommesser und den elektrolytischen Trog, wo die Versuchselektrode F Anode, ein platiniertes Platinblech H Kathode war, geschlossen. Der zweite zu Kompensation dienende Stromkreis enthielt das als Nullinstrument gebrauchte, empfindliche Zeigergalvanometer G_2, die Versuchsanode und eine Normalelektrode.

Die kompensierte Spannung wurde mit Hilfe des Voltmeters V gemessen, das in der in Fig. 1 angedeuteten Weise eingeschaltet war.

Die Stromquellen A_1 und A_2 waren je nach Bedarf ein oder mehrere Akkumulatoren.

Meſsdraht $a_1\,b_1$ war eine vertikale Brückenwalze von 10 Windungen; Meſsdraht $a_2\,b_2$ dagegen in gewöhnlicher Weise über einen Meterstab ausgespannt.

Das als Strommesser dienende Galvanometer G_1 war ein d'Arsonval-Galvanometer von Edelmann in München. Ohne Nebenschluſswiderstand entsprach einem Ausschlag von 1 mm auf der Skala ein Strom von $5.6 \cdot 10^{-9}$ Ampère. Durch Variation von Shunt M_2 und Ballastwiderstand M_1 konnte die Empfindlichkeit übrigens nach den gegebenen Umständen abgepaſst werden.

Das Nullinstrument G_2 war ein Dosengalvanometer von Keiser und Schmidt-Berlin.

Das Voltmeter V war ein aperiodisches Präzisionsvoltmeter von Hartmann und Braun in Frankfurt a. M. Man konnte an demselben mit voller Sicherheit ein Hundertstel Volt schätzen.

Als Normalelektrode wurde eine Quecksilberkalomelelektrode mit $^1/_{10}$ norm. KCl-Lösung benutzt.

Die Versuchselektrode war in den meisten Fällen ein blanker Platindraht, der derart in eine Glasröhre eingeschmolzen war, daſs nur 1—2 mm in Berührung mit dem Elektrolyt kamen. Vor jeder Messung wurde die als Elektrode benutzte Spitze mit Salzsäure gereinigt (wenn von Silbersalzen die Rede ist, danach auch noch mit Ammoniak), mit einem Putzleder abgewischt und darauf ausgeglüht.

Der Platindraht war an einen Kupferdraht gelötet, der zu dem Quecksilbernapf führte, in welchem die Drahtverbindungen von den zwei Stromkreisen sich vereinigten.

Aufser diesem Quecksilbernapf waren in den Kreisen noch zwei Napfpaare eingeschaltet, um leicht und schnell eine Unterbrechung der verschiedenen Ströme zu gestatten. Sie sind auf Fig. 1 durch ein × bezeichnet.

Das Verbindungsrohr zwischen der Normalelektrode und dem elektrolytischen Trog war nicht, wie es auf der Zeichnung Fig. 1 um der gröfseren Einfachheit willen angegeben ist, direkt in den

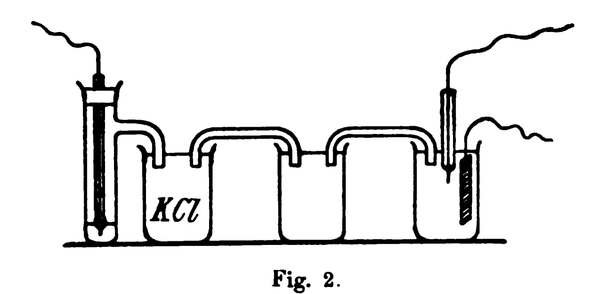


Fig. 2.

Elektrolyten eingeführt, sondern, wie aus der Zeichnung Fig. 2 ersichtlich, in ein Glas mit Chlorkaliumlösung geführt.

Da die Salzlösungen, die ich benutzte, sämtlich Niederschläge mit Chlorkaliumlösung gaben, war zwischen dieser und dem Elektrolyt noch ein Glas mit einer Lösung von Natriumsulfat oder einem ähnlichen indifferenten Elektrolyten eingeschaltet.

Die verschiedenen Lösungen wurden durch Glasheber, wie Fig. 2 anzeigt, mit einander in Verbindung gesetzt.

II. Ausführung eines Versuches.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Erst wurden die Ströme durch die Mefsdrähte geschlossen, der Gleitkontakt k_1 auf eine passende Stelle des Drahtes geschoben, die Nulllage des Strommessers G_1 abgelesen, und dann zu einer genau abgelesenen Zeit der primäre Strom geschlossen.

Nach dem Verlauf von $^1/_2$ oder 1 Minute — die Zeit ist nach früheren Beobachtungen gleichgültig, wenn nur während derselben Messung stets dieselbe Zeit innegehalten wird — wurde der Ausschlag des Spiegelgalvanometers G_1 abgelesen.

Demnächst wurde der sekundäre Strom geschlossen und, nachdem mit Hilfe des Gleitkontaktes k_2 kompensiert war, bis das Nullinstrument keinen Ausschlag mehr zeigte, wurde die Spannung an dem Voltmeter abgelesen.

Der sekundäre und der primäre Strom wurden nun beide geöffnet, k_1 wurde dann zu einer neuen Stellung verschoben, der primäre Strom geschlossen, und die nächste Ablesung von G_1 vorgenommen usw.

Durch rein vorläufige Messungen orientierte ich mich erst darüber, bei welcher Spannung ein stärkeres Anwachsen des Stromes zu erwarten war.

III. Experimentelle Ergebnisse.

Um sich ein deutliches Bild des Resultats der Messungen machen zu können, führe ich einige aus einer weit gröfseren Zahl von Versuchen herausgegriffene Tabellen und danach gezeichnete Kurven an.

In den Tabellen ist die Spannung in Volt angegeben. E_{HgCl} bezeichnet die Spannung der Versuchselektrode gegen eine Kalomelelektrode. E_H die Spannung gegen eine Wasserstoffelektrode, indem die Spannung der $^1/_{10}$ KCl-Normalelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode gleich 0.33 Volt[1] und die Spannung des Wasserstoffs nach NERNSTS Vorschlag[2] gleich Null gesetzt wird.

Der Ausschlag des Galvanometers, der der Stromstärke proportional ist, ist in den Tabellen mit J bezeichnet.

Wenn ich zu beobachten wünschte, bei welcher Spannung Gas-(Sauerstoff)-Entwickelung an der mit Oxyd bedeckten Anode stattfand, habe ich bisweilen während des Versuches die Empfindlichkeit des Galvanometers heruntergesetzt, da die Ausschläge zu grofs wurden.

Die direkt abgelesenen Galvanometerausschläge sind dann in Klammern angegeben, während die, nach dem Shuntverhältnis umgerechneten in der Tabelle angeführt sind.

Aufser den eigentlichen Zersetzungskurven habe ich auch Kurven aufgenommen, die zeigen, wie die Verhältnisse verschoben werden, wenn man Messungen unmittelbar nacheinander mit wachsender, fallender und wieder wachsender Spannung ausführt.

Die Resultate von Messungen dieser letzteren Art sind in folgenden Tabellen und Kurven gezeigt.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 95 Anm.

[2] NERNST, Theoretische Chemie 1900, 3. Aufl., S. 675.

Tabelle I.

Anodenkurve für 0.14 n. Tl-Nitrat. (Hierzu Fig. 3.)

E_{HgCl}	E_H	J cm
0.71	1.04	0
84	17	0
96	29	0.07
1.09	42	0.42

Fig. 3.

Fig. 4.

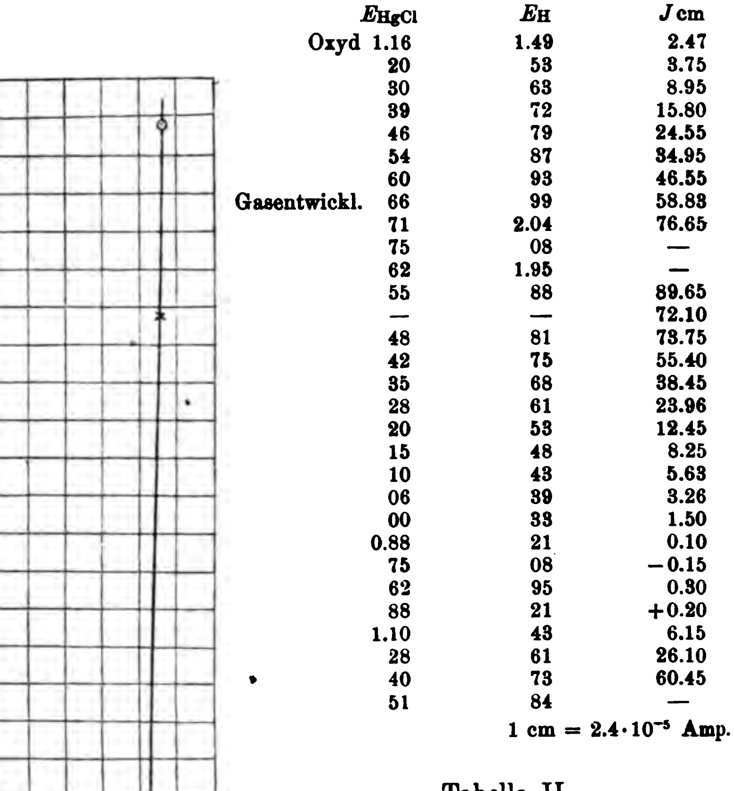


Fig. 5.

(S. Tabelle III, S. 243.)

Tabelle I (Fortsetzung).

	E_{HgCl}	E_H	J cm
Oxyd	1.16	1.49	2.47
	20	53	3.75
	30	63	8.95
	39	72	15.80
	46	79	24.55
	54	87	34.95
	60	93	46.55
Gasentwickl.	66	99	58.83
	71	2.04	76.65
	75	08	—
	62	1.95	—
	55	88	89.65
	—	—	72.10
	48	81	73.75
	42	75	55.40
	35	68	38.45
	28	61	23.96
	20	53	12.45
	15	48	8.25
	10	43	5.63
	06	39	3.26
	00	33	1.50
	0.88	21	0.10
	75	08	−0.15
	62	95	0.30
	88	21	+0.20
	1.10	43	6.15
	28	61	26.10
	40	73	60.45
	51	84	—

1 cm = $2.4 \cdot 10^{-5}$ Amp.

Tabelle II.

Anodenkurve für Wismutnitrat. (Hierzu Fig. 4.)

1 HNO_3 + 0.330 $Bi(NO_3)_3 . 5 H_2O$ in 1 Liter.

E_{HgCl}	E_H	J cm
0.70	1.03	0
85	18	0
1.10	43	0.10
23	58	0.20
38	71	0.60
50	83	2.08
56	89	4.00
63	96	10.30
68	2.01	36.80
71	04	—
63	96	3.55
50	83	0.35
38	71	0.10
50	83	0.60
63	96	4.88
68	2.01	13.78
71	04	17.65

1 cm = $8.4 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Tabelle III.

Anodenkurve für Silbernitrat. (Hierzu Fig. 5.)

1.067 n. $AgNO_3$.

E_{HgCl}	E_H	J cm
0.51	0.84	0
58	91	0
77	1.10	0
84	17	0
91	24	0
97	30	0
1.03	36	0
10	43	0.05
16	49	0.08
23	56	0.10
29	62	9.00
33	66	43.45
36	69	—
33	66	58.65
29	62	10.90
27	60	1.80
16	49	0.19
10	43	0
17	50	0
23	56	0.25
29	62	8.45
36	69	—

1 cm = $8.4 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Man sieht einen deutlichen Unterschied in der Art und Weise, e die verschiedenen Oxyde sich gegen eine solche Messung verlten.

Das Silbersuperoxyd, das ein ziemlich guter metallischer Leiter , ändert die Form der Zersetzungskurve nicht weder mit abhmender noch mit wieder steigender Spannung. Wie man sieht, len die drei Kurven praktisch zusammen.

Das Thalliumoxyd ändert dagegen, entweder durch seine eigenen genschaften oder wegen eingeschlossener oder absorbierter Gase uerstoff, Ozon) in hohem Grade die Form der Kurve. Man sieht, s sowohl für den Teil der Kurve, der mit fallender, wie für den il, der mit wieder steigender Spannung aufgenommen ist, der omanstieg bei bedeutend niedrigerer Spannung wie sonst erfolgt, nn man in dieser Weise gegen eine Oxydanode mifst, als wenn n gegen die Platinspitze in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit Messungen unternimmt.

Bei den Wismutkurven sind die Unterschiede noch gröfser, em man hier den Stromanstieg, wenn gegen eine Oxydelektrode nessen wird, bald früher, bald später als sonst findet. Die Er-

klärung hierfür ist vielleicht zu suchen in der enormen Gasentwickelung, die hier stattfindet, wenn mit steigender Spannung gemessen wird, so dafs sich Unterschiede in der Überspannung des Sauerstoffs an den verschiedenen Oxyden geltend machen können. Vergl. COEHN und OSAKA.[1]

Ferner mufs ich auch auf die auffallende Form aufmerksam machen, die einige von den Zersetzungskurven des Thalliums zeigen.

Tabelle IV.

Anodenkurve für 0.12 n. Tl-Nitrat. (Hierzu Fig. 6.)

E_{HgCl}	E_H	J cm
0.43	0.76	−0.25
53	86	+0.05
63	96	0.25
72	1.05	0.65
81	14	1.61
84	17	1.76
85	18	1.91
87	20	2.11
90	23	2.36
91	24	2.71
93	26	3.09
95	28	3.26
98	31	3.36
1.00	33	2.90
02	35	2.15
04	37	1.85
06	39	1.90
09	42	2.20
10	43	2.60
13	46	3.05
14	47	3.55
16	49	4.20
19	52	4.70
20	53	5.40
22	55	6.15
24	57	7.10
27	60	8.35
29	62	9.60
31	64	11.10
31	64	11.25
34	67	13.05
36	69	15.10
38	71	17.60
40	73	20.10
43	76	23.30
45	78	26.95
47	80	31.95
50	83	38.00
52	85	46.35
54	87	—

1 cm = $1.7 \cdot 10^{-5}$ Amp.

[1] *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 86.

Tabelle V.

Anodenkurve für 0.026 n. Tl_2SO_4 (0.052 n. $^1/_2 Tl_2SO_4$). (Hierzu Fig. 7.)

E_{HgCl}	E_H	J cm
0.64	0.97	0
89	1.22	0.75
Oxyd 96	29	1.45
99	32	9.65
1.04	37	8.55
10	43	8.05
16	49	10.50
22	55	14.20
26	59	18.45
31	64	23.75
53	86	34.45
76	2.09	44.45

1 cm = $1.7 \cdot 10^{-5}$ Amp.

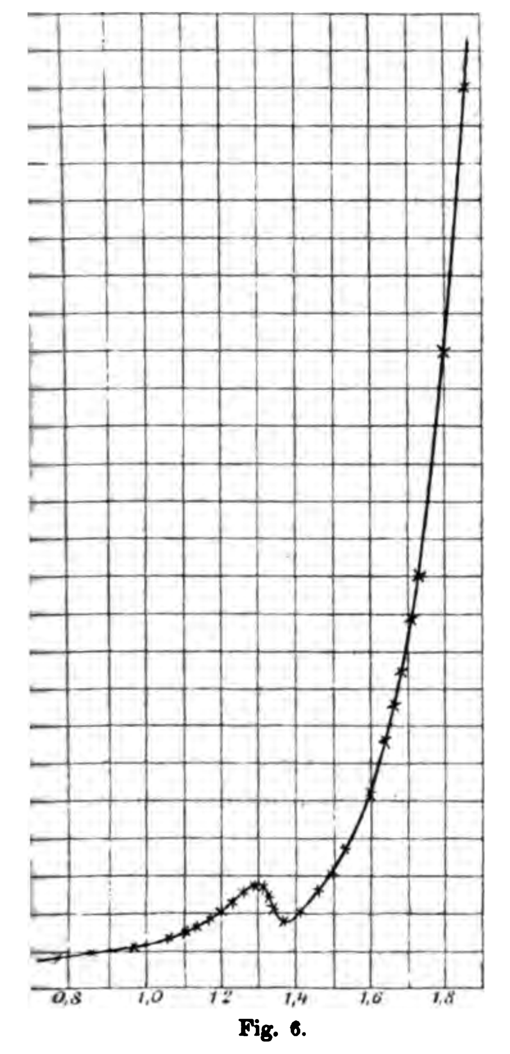


Fig. 6.

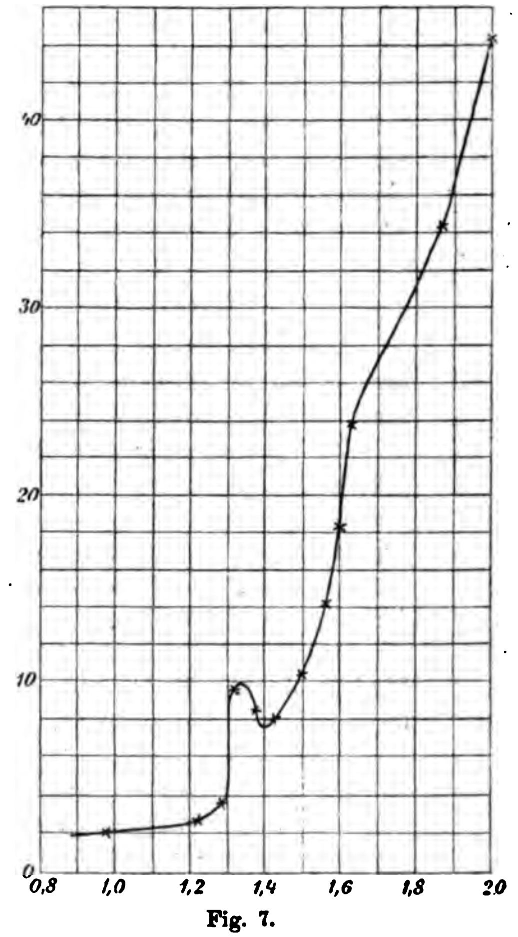


Fig. 7.

Einen solchen Verlauf der Zersetzungskurven, wo nach einem ersten Stromanstieg gleich vor dem nächsten Zersetzungspunkt ein Abnehmen des Stromanstieges sich zeigt, kann man sich in drei verschiedenen Weisen erklären, nämlich:

1. kann die Konzentration des Ions, dem der erste Stromanstieg zu verdanken ist, stark abnehmen, indem das Ion ausgeschieden und nicht schnell genug nachgeliefert wird, da der Zersetzungspunkt eines anderen Ions noch nicht erreicht ist, mufs der Stromanstieg dabei abnehmen.[1]

2. kann dieses Abnehmen des Stromanstiegs von besonderen Eigenschaften, z. B. Valenzänderungen des betreffenden Metalls herrühren. Lösungen von Kupfersalzen verhalten sich z. B. immer so, und ich habe an anderer Stelle[2] versucht, die Ursache hierzu ausfindig zu machen.

3. kann das Phänomen von Übergangswiderständen an der Elektrode kommen.[3]

In den hier vorliegenden Messungen mufs der Grund zu dem auf einigen von den Kurven sichtbaren Abnehmen des Stromanstieges wahrscheinlich darin gesucht werden, dafs das Ion, welches einen ersten Zersetzungspunkt veranlafst. nur in geringer Menge vorhanden ist und seine Konzentration daher schnell geändert wird.

Tabellen und Kurven für Thalliumsalze.

Als Elektrolyt ist eine wässerige Lösung von Thalliumnitrat oder -Sulfat verschiedener Konzentration benutzt worden. Die Konzentration der Lösung ist bei den einzelnen Messungen angegeben.

Da Thalliumoxyde und Hydroxyde mehr oder weniger stark gefärbt sind, kann man durch sorgfältige Beobachtung der Anode während des Versuchs recht deutlich sehen, wann der Stromanstieg beginnt, indem die silberweifse Farbe der Platinspitze momentan geändert wird, sobald die schwächsten Spuren eines Thalliumoxyds darauf ausgefällt werden.

In den Tabellen habe ich teils den Punkt markiert, wo die Platinanode ihre Farbe änderte, teils den Punkt, wo das dunkle Oxyd sich deutlich ausschied.

[1] E. Bose, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1898), 355.

[2] M. E. Heiberg, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 137.

[3] E. Bose, l. c. — Garrard, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899), 214. — Dissertation, Göttingen 1901.

In Lösungen des Nitrats war die Farbe, die erst beobachtet ırde, eine starke, klare gelbe.

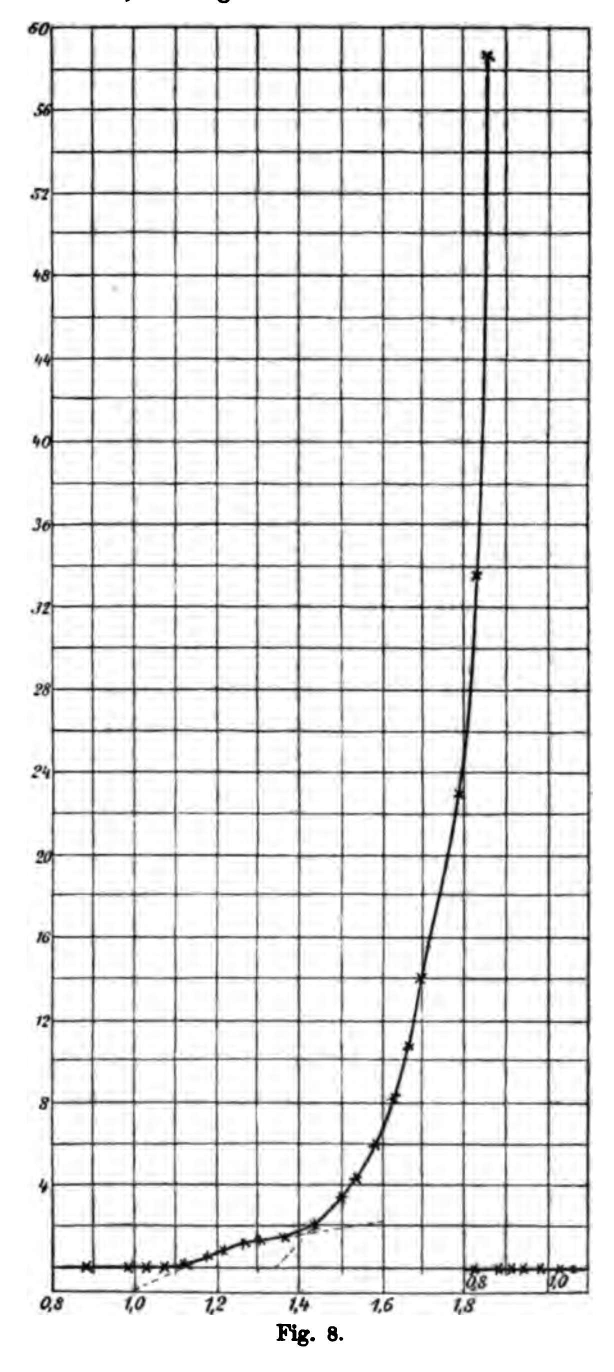


Fig. 8.

Während der Messungen ist auch der Punkt beobachtet worden, wo Hydroxyd in der Lösung auszufallen beginnt. Diese Ausfällung kam immer sehr plötzlich, indem die bisher vollkommen klare Flüssigkeit momentan mit dunklen Flöckchen von Hydroxyd erfüllt wurde, diese dunklen Flocken waren dann nachher wie von gelben Staubwolken umgeben, die von ihnen ausgingen.

Tabelle VI.

Anodenkurve für 0.12 n. Tl-Nitrat. (Hierzu Fig. 8.)

	E_{HgCl}	E_H	J cm	
	0.37	0.70	0	
	42	75	0	
	50	83	0	
	55	88	0	
	60	93	0	
	65	98	0	
	70	1.03	0	
	74	07	0.02	
	79	12	0.31	
Pt-Spitze wird gefärbt	84	17	0.71	
	89	22	1.13	
	94	27	1.48	
	98	31	1.56	
	1.03	36	1.66	
	08	41	1.89	
	12	45	2.22	
	17	50	3.21	
	22	55	4.50	
	26	59	6.19	
	30	63	8.29	
	34	67	10.92	
	38	71	14.16	
	42	75	18.10	
	46	79	23.00	
	50	83	33.68	
	54	87	58.50	
	57	90	81.22	(40.61)
Gasentwickl.	62	95	121.10	(60.55)

1 cm = $8.1 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Tabelle VII.

Anodenkurve für 0.09 n. Tl_2SO_4 (0.18 n. $^1/_2 Tl_2SO_4$). (Hierzu Fig. 9.)

E_{HgCl}	E_H	J cm
0.32	0.65	0
47	80	0

Tabelle VII (Fortsetzung).

E_{HgCl}	E_H	J cm
0.56	0.89	0
68	1.01	0
72	05	0
77	10	0
81	14	0
86	19	0.10
89	22	0.20
94	27	0.30
98	31	0.50

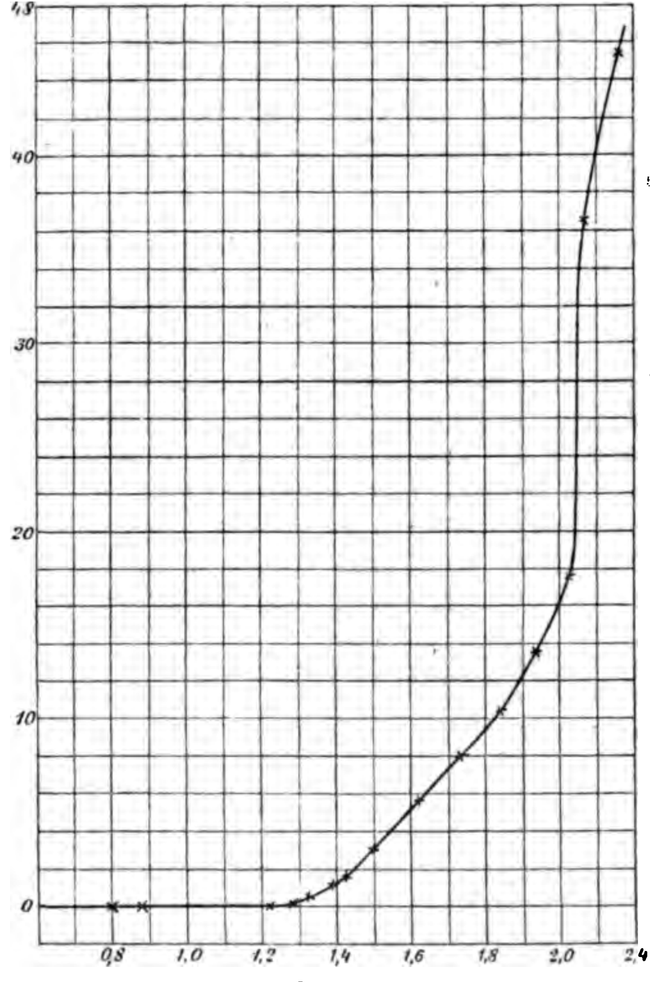


Fig. 9.

Tabelle VII (Fortsetzung).

E_{HgCl}	E_H	J cm
Oxyd 1.02	85	0.70
06	89	1.10
09	42	1.80
16	49	3.10
28	61	5.60
39	72	8.00
51	84	10.60
61	94	13.70
70	2.03	17.60
73	06	36.50
81	14	45.60
88	21	54.50

1 cm = $4.2 \cdot 10^{-5}$ Amp.

Ich enthalte mich das ganze Beobachtungsmaterial in extenso wiederzugeben und stelle daher nur kurz die erhaltenen Resultate zusammen.

Zusammenstellung der Resultate und Mittelwerte für Thalliumsalze.

I. Thalliumnitrat.

Konzentration der Lösung	Beobachtete Spannungen bezog. auf e. Wasserstoffelektrode erstes Oxyd	zweites Oxyd	Hydroxyd	Sauerstoff
0.12 $TlNO_3$ in 1 l	1.08	1.46	1.80	
	1.08	1.44	1.80	1.93
	1.08	1.44	1.80	1.94
	1.10	1.43	1.83	1.95
		1.43	1.80	1.91
		1.42 (matte Elektrode)		1.97
	1.06	1.40 (Oxyd-Elektrode)		1.88
	1.08	1.43		
		1.42		1.92
		1.46 (matte Elektrode)		
Mittelwerte	1.08	1.43	1.81	1.93
0.14 $TlNO_3$ in 1 l		1.42		1.99
		1.43		1.99
		1.43		2.00
		1.43		1.99
		1.40		2.09
		1.41		2.13
		1.42		2.02
		1.43		2.07
		1.43		2.01
Mittelwerte		1.42		2.03
Mittel aus sämtlichen Beobachtungen:		1.428		1.98

II. Thalliumsulfat.

Konzentration der Lösung	Beobachtete Spannungen bezog. auf e. Wasserstoffelektrode erstes Oxyd	zweites Oxyd	Hydroxyd	Sauerstoff
18½ Tl_2SO_4 in 1 l		1.24		
		1.21 (Oxyd-Elektrode)		
		1.20 (Oxyd-Elektrode)		
		1.26		
		1.24		
		1.20 (Oxyd-Elektrode)		
	Mittelwert	1.225		
58½ Tl_2SO_4 in 1 l		1.24		
		1.23		2.59
		1.24		
		1.24	2.29	2.62
		1.22	2.25	2.69
		1.22		2.45
		1.24 (Oxyd-Elektrode)		
	Mittelwert	1.23	2.27	2.6
52½ Tl_2SO_4 in 1 l		1.26		
396½ Tl_2SO_4 in 1 l		1.26		
		1.26		
	Mittelwert	1.26		
ttel aus sämtl. Beobachtungen		1.24		

Diskussion der Resultate für Thallium.

Die ersten Beobachtungen der Elektrolyse von Thalliumsalzen d der Ausscheidung anodischer Oxyde gehen zurück ungefähr bis r Mitte des vorigen Jahrhunderts. Der Entdecker des Thalliums, OOKES, berichtet schon in seinen Abhandlungen über dieses Metall[1] n elektrolytisch ausgeschiedenen Oxyden und Hydroxyden, und iter findet man ähnliche Beobachtungen bei WOEHLER, FLEMMING, TTGER und anderen.[2]

Durch Messen der anodischen Zersetzungskurven der Thallium-ze mufs man bestimmen können, wie viele von diesen Ver-ndungen elektrolytisch ausgeschieden werden können, und es zeigten

[1] *Chem. News* **3** (1861), 193. 303; *Proc. Roy. Soc.* **12**, 150; *Chem. ws* **7** (1862), 290; **8** (1863), 159. 195. 219. 231. 243. 255. 279; *Journ. Chem. :. London* [2] **2** (1864), 112.

[2] BÖTTGER, *Journ. prakt. Chem.* **90** (1863), 27. — WERTHER, *Journ. prakt. em.* **91** (1864), 385; **104** (1868), 178. — WOEHLER, *Lieb. Ann.* **146** (1868), . 375. — FLEMMING, *Wagners Jahresber. d. chem. Technol.* **14** (1868), 292. — IUCHT, *Zeitschr. analyt. Chem.* 22 (1883), 490. — JONAS, *Zeitschr. f. Elektro-m.* **9** (1903), 523. — HEIBERG. *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 347.

sich dabei zwei solche Möglichkeiten, indem man auf den Zersetzungskurven für Thalliumnitrat zwei charakteristische Oxydpunkte findet.

Der erste dieser Punkte liegt bei 1.08 Volt und dokumentiert sich als Oxydpunkt dadurch, dafs die Versuchselektrode, sobald diese Spannung überschritten ist, mit einem gelben oder hellbraunen Oxyd bedeckt wird. Der zweite Oxydpunkt liegt im Mittel bei 1.428 Volt.

In den Kurven für Thalliumsulfat kommt der erste dieser Punkte nicht zum Vorschein, den zweiten findet man dagegen bei 1.24 Volt.

Hydroxydbildung ist in der Lösung von Thalliumnitrat bei 1.81, in den Lösungen von Thalliumsulfat bei 2.27 Volt beobachtet.

Sauerstoffentwickelung von der mit Oxyd gedeckten Elektrode ist bei ziemlich verschiedenen Spannungen beobachtet, was zu erwarten war, da der Beginn der Gasentwickelung an der Elektrode leicht der Aufmerksamkeit entgeht.

Da Thallium ein- und dreiwertig sein kann, konnte man vermuten, dafs der erste Zersetzungspunkt dem Oxyd Tl_2O zukomme, die Farbe des ausgeschiedenen Oxyds spricht doch entschieden dagegen, indem Thallooxyd dunkel, das erste anodische Oxyd aber hell ist, wie es auch mehr wahrscheinlich ist anzunehmen, dafs Thallium analog mit Blei anodisch nur als höheres Oxyd ausgeschieden wird.

Das dunkelbraune Thalliumsuperoxyd Tl_2O_3 ist nun wohl das einzige höhere Oxyd des Thalliums, das mit Sicherheit bekannt ist, doch findet man in einer Arbeit von SCHÖNBEIN[1] erwähnt, dafs, wenn Thalliumsuperoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd reduziert wird, aufser Thallooxyd geringe Mengen eines gelben Oxyds gebildet werden, das in Wasser unlöslich ist und Jod aus Jodkaliumlösung ausscheidet.

Ob nun das durch den ersten Zersetzungspunkt der Kurven für Thalliumnitrat indizierte Oxyd Thallooxyd Tl_2O oder ein höheres Oxyd vielleicht identisch mit dem von SCHÖNBEIN beobachteten ist, läfst sich im Augenblicke nicht sicher entscheiden, da es mir nicht gelungen ist, es in so grofser Menge auszuscheiden, dafs es sich mit Sicherheit analysieren liefs.

Auf den Kurven für Thalliumsulfat erhält man, wie erwähnt, nur den zweiten Oxydpunkt. Der Grund dazu mufs vielleicht darin gesucht werden, dafs das erste anodische Oxyd besondere Be-

[1] *Journ. prakt. Chem.* **93** (1864), 35.

ingungen, eine stark oxydierende Lösung oder dergleichen fordert, m in merklicher Menge gebildet zu werden. Auch was die [ydroxydausscheidung in der Lösung betrifft, spielt es ja offenbar, 'orauf ich später zurückkommen werde, eine Rolle, ob man Nitrat-der Sulfatlösungen hat.

Der Zersetzungspunkt für Thalliumsuperoxyd Tl_2O_3 findet man, ie oben bemerkt, in der Nitratlösung im Mittel bei 1.428 Volt, agegen in der Sulfatlösung im Mittel bei 1.24 Volt.

Dafs hier nicht die Rede von zwei verschiedenen Oxyden sein ann, davon habe ich mich überzeugt während der Ausarbeitung iner quantitativen Bestimmung von Thallium als anodisches Oxyd,[1] ıdem ich damals das ausgeschiedene Oxyd in dem ganzen Spannungs-ıtervall von 1.24 bis 1.42 Volt, wovon die Rede hier ist, genau nalysierte. Das erwähnte Oxyd bestand nur aus dreiwertigem 'hallium in der Verbindung Tl_2O_3, und ich mufs vorläufig den Be-reis dafür, dafs ein niedrigeres Oxyd auch zugegen ist, wie Jonas[2] ıeint, als nicht analytisch sicher geführt betrachten. Was die chwierigkeiten einer solchen analytischen Beweisführung betrifft, o mufs ich auf meine elektrolytische Thalliumbestimmung ver-reisen.[3]

Man kann prinzipiell natürlich, durch genügend hohe Zahlen-oeffizienten, auch die schlechtesten Analysenresultate auf eine ima-inäre chemische Formel zurückführen, doch hat der Chemiker im llgemeinen mehr Respekt vor Daltons Gesetz, als dafs er ohne wingenden Gründen sich darauf einläfst, solche Formeln zu brauchen.)altons Gesetz deutet ja, wie das Gesetz der rationalen Indices er Kristallographie, klar darauf hin, dafs die Wahrscheinlichkeit infache Verhältnisse zu treffen in der Natur bei weitem die über-riegende ist.

Eine Formel anzunehmen, wie sie Jonas[4] vor einiger Zeit in einer Arbeit „Der Thalliumakkumulator" als plausibel anführt, ämlich:

$$\frac{17Tl_2O_3,\ Tl_2O}{4} = (3Tl_2O_3 + Tl_2O_4)$$

rscheint mir kein überzeugender Grund vorhanden.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 35 (1903), 347.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 523.

[3] l. c.

[4] l. c.

Meine Analysenresultate weisen, wie gesagt, nicht darauf hin, dafs ein anderes Oxyd als Tl_2O_3 unter gewöhnlichen Umständen in analytisch nachweisbarer Menge ausgeschieden wird.

Ergibt es sich später bei genauerer Untersuchung, dafs selbst bei Vermeidung von allen von mir erwähnten Fehlerquellen die Formel Tl_2O_3 für die Durchschnittszusammensetzung nicht aufrecht erhalten werden kann, dann zeigen meine Untersuchungen der Zersetzungskurven für Thalliumsalze, dafs ein Gemisch von zwei Oxyden ausgeschieden wird, ein Gemisch, dafs neben einer grofsen Menge von Talliumsuperoxyd geringe Spuren eines niedrigen Oxyds enthält, über dessen Formel vorläufig nichts gesagt werden kann, das aber vielleicht, wie früher erwähnt, mit dem SCHÖNBEINschen Oxyd identifiziert werden kann.

Dafs die Zersetzungspunkte für Thalliumsuperoxyd in den Lösungen von Thalliumnitrat und Thalliumsulfat nicht zusammenfallen, kann von mehreren Umständen abhängen. Man denkt wohl erst auf Konzentrationsunterschiede in den Lösungen von dem Ion, dessen Anwesenheit die Ausscheidung von Tl_2O_3 bedingt,[1] aber andererseits ist dieses kaum das richtige und sicher nicht das einzige. Um einen Unterschied in der Zersetzungsspannung von 0.19 Volt zu bewirken, mufste man nach NERNSTS Formel ein Konzentrationsverhältnis von ca. 1 : 1000 bei einem einwertigen Ion, von ca. 1 : 1000000 bei einem zweiwertigen Ion und gar von ca. $1 : 10^9$ bei einem dreiwertigen Ion annehmen. Nach JONAS Versuchen zu urteilen, scheint das ausgeschiedene Thalliumoxyd elektrochemisch vierwertig zu sein, und es mufs daher als ausgeschlossen angesehen werden, dafs lediglich Konzentrationsunterschiede des wirksamen Ions zwischen den Lösungen von Thalliumnitrat und Thalliumsulfat als Ursache der verschiedenen Zersetzungspunkte gelten können.

Dagegen läfst der Unterschied zwischen den zwei Zersetzungspunkten sich viel mehr befriedigend dadurch erklären, dafs in den Stromkreis in beiden Fällen verschiedene Flüssigkeitspotentialdifferenzen eingeführt sind. Zwischen die Normalelektrode und den elektrolytischen Trog ist, wie gesagt, eine Salzlösung eingeschaltet, um zu hindern, dafs die Thalliumsalze von Chlorkalium gefällt

[1] Bestimmte Vermutungen auszusprechen darüber, welches dieses Ion sei, halte ich für verfrüht, da unser physiko-chemisches Wissen von Thalliumsalzlösungen noch ein ziemlich beschränktes ist.

rden. Diese Potentialunterschiede zwischen den verschiedenen ektrolyten, deren Gröfse man nicht kennt und mangels genügender ten auch nicht vollständig berechnen kann, bedingen höchst wahrseinlich den Unterschied zwischen den Zersetzungspunkten, den Sulfat- und die Nitratlösungen zeigen. Man hat z. B. in dem en Fall die Kette

$$^1/_{10}\,KCl \underset{\varepsilon_1}{|} \, ^1/_{10}\,KNO_3 \underset{\varepsilon_2}{|} \, x/10\,TlNO_3,$$

dem anderen

$$^1/_{10}\,KCl \underset{\varepsilon_1'}{\Big|} \, ^1/_{10}\frac{K_2SO_4}{2} \underset{\varepsilon_2'}{\Big|} \, x/10\frac{Tl_2SO_4}{2}.$$

Die Ausscheidung von Hydroxyd in der Flüssigkeit ist, wie wähnt, auch bei verschiedener Spannung in Lösung von Thaliumtrat und Thalliumsulfat beobachtet worden. In der ersten bei 81 Volt, in Thalliumsulfat bei 2.27 Volt.

Es ist bekannt,[1] dafs durch Einwirkung von Ozon auf wässerige isungen von TlOH, und daher wahrscheinlich auch auf Lösungen n Thallosalzen, das Hydroxyd $Tl(OH)_3$ gebildet wird. Man hat ɜr ein Gleichgewicht zwischen Ozon und Thallosalzlösung einerts, Hydroxyd und Thallisalz andererseits nach der Formel:

$$2O_3 + 6H_2O + 3Tl_2SO_4 \rightleftarrows 4Tl(OH)_3 + Tl_2(SO_4)_3.^2$$

ıſserdem wird nach MARSHALL[3] Thallisalz in wässeriger Lösung cht durch Hydrolyse gespalten nach der Gleichung:

$$Tl_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Tl(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

ter Ausscheidung von braunem Thalliumhydroxyd $Tl(OH)_3$.

Wenn einige Zeitlang Strom durch den Elektrolyt gegangen , kann also ziemlich viel Hydroxyd gebildet sein, und das plötzhe Auftreten desselben in ziemlich grofser Menge kann man durch ıslösung von Übersättigungsphänomenen erklären, da solche ıerhalb der Reihen der Kolloiden ja sehr gewöhnlich sind.

---

[1] SCHÖNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* 93 (1864), 35.

[2] Wie ABEGG auf der Naturforscherversammlung 1904 in Breslau mitteilt hat, besteht auch zwischen Thalli- und Thallosalz ein Gleichgewicht, vom Druck des vorhandenen Sauerstoffs O_2 bedingt ist. Dieses Gleichwicht hat zu einer überraschend schönen und einfachen Bestimmung der ktromotorischen Kraft der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette geführt.

[3] *Proc. Roy. Soc. Edinb.* 22, 596.

Dafs der Ausscheidungspunkt in der Nitrat- und der Sulfatlösung verschieden liegt, wird wahrscheinlich von speziellen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Lösungen abhängen, die ja bei den Kolloiden eine so bedeutende Rolle spielen.

Ich habe in der oben angeführten Gleichgewichtsformel den Sauerstoff als Ozon geschrieben, erstens, weil man weifs, dafs Ozon Thallolösungen bis zum Ausfallen von $Tl(OH)_3$ oxydiert, zweitens, weil es eine gemeinschaftliche Eigenschaft jedes höheren Oxyds zu sein scheint, dafs ein solches, als Elektrode benutzt, besonders ozonreichen Sauerstoff liefert. Aufserdem habe ich selbst beim Wismut die Erfahrung gemacht, dafs der an einer Wismutoxydelektrode entwickelte Sauerstoff in hohem Grade ozonisiert auftritt.

Die Angaben von den Spannungen, bei welchen sichtbare Sauerstoffentwickelung stattfand, müssen immer als zu hoch betrachtet werden, da es wegen der Aufmerksamkeit, die die Messungen im übrigen schon erforderten, schwierig war, genau den Punkt zu beobachten, wo die ersten Spuren einer sichtbaren Gasentwickelung sich zeigten.

Tabellen und Kurven für Wismutnitrat.

Messungen von Wismutsalzen habe ich nur in Lösungen des Nitrats ausgeführt.

Ich habe wie bei den Thalliumsalzlösungen die Messungen unternommen teils gegen eine Platinspitze als Elektrode, teils mit wachsender, fallender und wieder wachsender Spannung gegen eine Oxydelektrode. Was bei den Thalliumsalzen von der für die Gasentwickelung angegebenen Spannung gesagt wurde, gilt auch hier.

Tabelle VIII.

Anodenkurve für Wismutnitrat.

$^1/_4$ HNO_3 + 0.0825 $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ in 1 l.

	E_{HgCl}	E_H	J cm
	1.10	1.43	0
	23	56	0
	37	70	0
	51	84	0.20
Gasentwickl.	63	96	2.55
	69	2.02	56.20

1 cm = $8.4 \cdot 10^{-6}$ Amp.

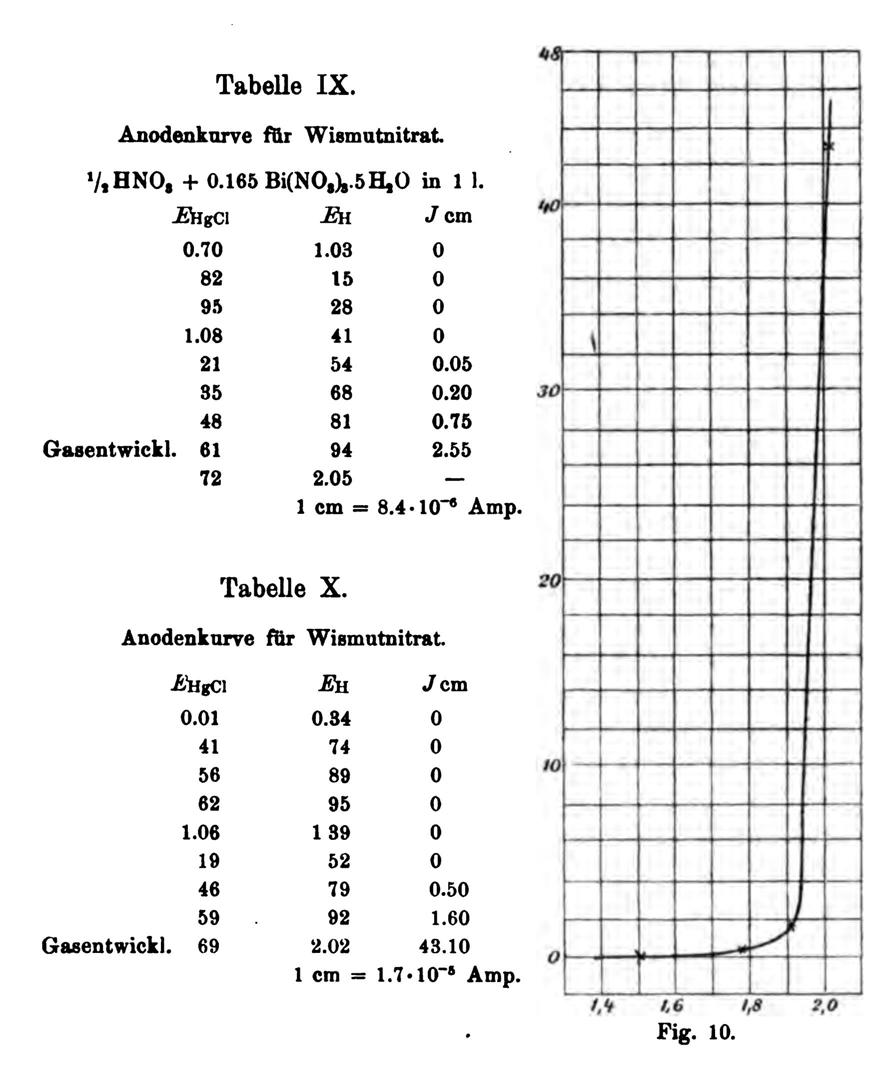


Tabelle IX.

Anodenkurve für Wismutnitrat.

$^1/_2 HNO_3 + 0.165\ Bi(NO_3)_3.5H_2O$ in 1 l.

	E_{HgCl}	E_H	J cm
	0.70	1.03	0
	82	15	0
	95	28	0
	1.08	41	0
	21	54	0.05
	35	68	0.20
	48	81	0.75
Gasentwickl.	61	94	2.55
	72	2.05	—

1 cm = $8.4 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Tabelle X.

Anodenkurve für Wismutnitrat.

	E_{HgCl}	E_H	J cm
	0.01	0.34	0
	41	74	0
	56	89	0
	62	95	0
	1.06	1 39	0
	19	52	0
	46	79	0.50
	59	92	1.60
Gasentwickl.	69	2.02	43.10

1 cm = $1.7 \cdot 10^{-5}$ Amp.

Fig. 10.

Zusammenstellung der Resultate und Mittelwerte für Wismutnitrat.

Konzentration der Lösung	Oxyd	Gasentwickelung
$1 HNO_3 + 0.33\ Bi(NO_3)_3.5H_2O$ in 1 l	1.86	1.95
	1.86	1.94
	1.88	1.94
	1.86	1.94
	1.86	2.00
	1.86 (Oxyd-Elektrode)	1.97
Mittelwerte:	1.86	1.96

Konzentration der Lösung	Oxyd	Gasentwickelung
$^1/_2 HNO_3 + 0.165 Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ in 1 l	1.86	1.95
	1.86	1.94
Mittelwerte:	1.86	1.945
$^1/_4 HNO_3 + 0.0825 Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ in 1 l	1.94	1.96
Unbestimmte Konzentration	1.90	2.02

Diskussion der Resultate für Wismut.

Über die anodischen Verhältnisse bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen findet sich nur wenig in der Literatur.[1].

Da aber nach den Literaturangaben zahlreiche Wismutoxyde existieren, mufste man erwarten, sehr komplizierte Verhältnisse zu finden beim Messen der anodischen Zersetzungskurven, doch ist dieses durchaus nicht der Fall.

Die Messungen, die ich ausgeführt habe in Wismutnitrat von 0.3 bis über 2.0 Volt, zeigen nur einen Oxydpunkt, nämlich bei 1.86 Volt. Bei dieser Spannung wird ein gelbes Oxyd ausgeschieden, an welchem weiterhin bei einer nur etwas höheren Spannung in grofser Menge stark ozonhaltiger Sauerstoff entwickelt wird.

Wie ich schon früher erwähnt habe, ist dieses bei Superoxyden nicht ungewöhnlich, indem man zur Entwickelung ozonreichen Sauerstoffs oft eine Bleisuperoxydelektrode benutzt.

Nach der Farbe zu urteilen mufs das ausgeschiedene Oxyd Bi_2O_3 sein.

Hollard gibt an,[2] durch Elektrolyse von Wismutsulfat anodisch ein gelbes Wismutoxyd ausgefällt zu haben, das nach Trocknen bei 130° die Zusammensetzung Bi_2O_7 hatte, und das sein Gewicht nicht änderte durch Erhitzen bis 180°. Hollard erwähnt nicht, bei welcher Anodenspannung dieses Oxyd ausgeschieden wurde.

Es mufs einer näheren Untersuchung vorbehalten sein, zu entscheiden, welchem Wismutoxyd der auf den Kurven sichtbare Zersetzungspunkt entspricht, aus den Messungen geht aber deutlich hervor, dafs nur von einem anodisch ausgefällten Oxyd in Wismut—

[1] Schucht, *Berg- u. Hüttenztg.* **39** (1880), 121. — Böttger, *Polyt. Notizbl.* 25, 320. — Wernicke, *Pogg. Ann.* **141** (1870), 109. — Hollard, *Compt. rend.* **136** (1901), 231.

[2] l. c.

salzlösungen die Rede sein kann, wenigstens innerhalb des Spannungsintervalles, wo die von mir angewandte Methode sichere Messungen erlaubt.

Tabellen und Kurven für Silbersalze.

Für die Messungen an Silbersalzen sind wässerige Lösungen von Silbernitrat und Silbersulfat benutzt worden.

Durch Beobachtung der Versuchselektrode konnte man auch hier sehen, wann der Zersetzungspunkt überschritten war, indem die Platinspitze dann deutlich ihr Aussehen geändert hatte. Doch war es hier nicht so ins Auge fallend, wie bei den Thalliumoxyden, weil die ersten schwachen Spuren des ausgeschiedenen Oxyds eine silbergraue Farbe hatten, so dafs der sichtbare Unterschied zunächst nur der war, ob sich die Platinspitze blank oder grau zeigte, was wegen ihrer geringen Gröfse schwieriger zu entscheiden war, als wenn sie auffallend ihre Farbe geändert hätte.

Hier wie bei den Thalliumbestimmungen wurde das Oxyd beobachtet auf der Elektrode, kurz nachdem der Zersetzungspunkt überschritten war.

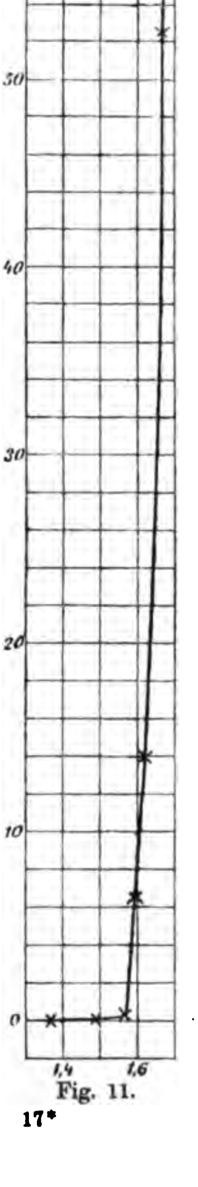


Fig. 11.

Tabelle XI.

Anodenkurve für Silbernitrat.

1.067 $AgNO_3$ in 1 l.

E_{HgCl}	E_H	J cm
1.04	1.37	0
11	34	0
17	50	0.10
21	54	0.11
23	56	0.39
26	59	6.40
28	61	13.85
33	66	52.40
36	69	—

Tabelle XII.

Anodenkurve für Silbernitrat.

0.588 $AgNO_3$ in 1 l.

E_{HgCl}	E_H	J cm
1.02	1.35	0
11	44	0
20	53	0.08
22	55	0.09
24	57	0.10
26	59	0.19
27	60	3.85
31	64	21.80
34	67	67.70
42	75	—
52	85	—
59	92	—

1 cm = $4.2 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Tabelle XIII

Anodenkurve für Silbernitrat.

0.058 $AgNO_3$ in 1 l.

E_{HgCl}	E_H	J cm
0.62	0.95	0
72	1.05	0.01
82	15	0.01
92	25	0.01
1.02	35	0.01
10	43	0.05
20	53	0.20
24*	57	1.72
27	60	4.70
30	63	9.63
32	65	16.74
34	67	24.70
36	69	34.15
39	72	46.28
42	75	63.98
49	82	—

1 cm = $4.9 \cdot 10^{-6}$ Amp.

* Pt-Spitze matt-grau.

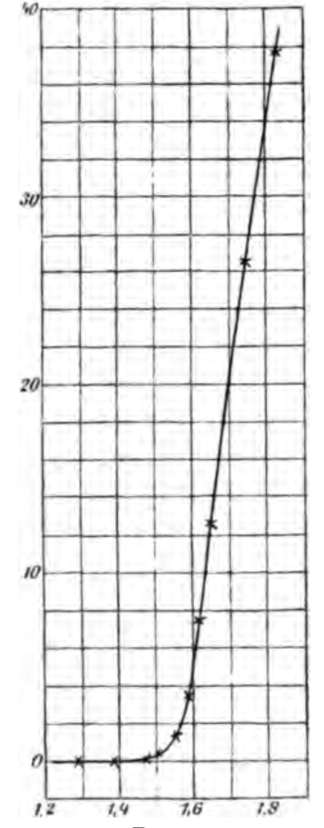


Fig. 12.

Tabelle XIV.

Anodenkurve für Silbersulfat.

0.085 Ag_2SO_4 in 1 l.

	E_{HgCl}	E_H	J cm
	0.96	1.29	0
	1.05	38	0
	15	48	0.05
	18	51	0.49
	22	55	1.39
	25	58	3.45
	29	62	7.25
	32	65	12.60
	41	74	26.50
	50	83	37.65
Gasentwickl.	57	90	—

1 cm = $8.4 \cdot 10^{-6}$ Amp.

nmenstellung der Resultate und Mittelwerte für Silbersalze.

I. Silbernitrat.

entration der Lösung	Oxyd	Gasentwickelung
67 $AgNO_3$ in 1 l	1.58	
	1.56	
	1.55	
	1.56	
	1.58	
	1.57	
	1.58	
	1.60	
	1.58	
	1.58	
	1.60	
	1.58	
Mittelwert:	1.58	
18 $AgNO_3$ in 1 l	1.52	
	1.60	
	1.59	1.92
Mittelwert:	1.57	
58 $AgNO_3$ in 1 l	1.56	1.82
	1.56	
	1.56	1.85
	1.56	1.82
Mittelwert:	1.56	
aus sämtlichen Beobachtungen:	1.573	

II. Silbersulfat.

35 Ag_2SO_4 in 1 l	1.52	
	1.52	
	1.54	
	1.53	
	1.54	1.90
	1.54	1.90
Mittelwert:	1.53	

Diskussion der Resultate für Silber.

Ausscheidung von anodischen Oxyden durch Elektrolyse ener Silbersalze ist schon in den ersten Tagen der Elektro- ıeobachtet worden, aber auch von der neuesten Zeit liegen

Arbeiten über dieses Thema vor.[1] Doch ist man bisher noch nicht darüber ins Klare gekommen, welche Zusammensetzung die ausgeschiedenen Verbindungen haben.

Wenn von einem elektrolytischen (anodischen) Oxyd die Rede ist, mufs man hier zwei prinzipiell verschiedene Fälle unterscheiden. Man kann ein Oxyd z. B. von Silber dadurch erhalten, dafs man eine Silberplatte oder Draht mit elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff behandelt, indem man als Elektrolyt etwa eine Lösung von Kaliumnitrat oder dergleichen benutzt.[2] Schon FARADAY hat ausgesprochen,[3] dafs die Bildung des Oxyds in diesem Fall als ein sekundärer Prozefs aufgefafst werden mufs, und die Oxydierung kann hier sicher als analog mit SCHÖNBEINS Darstellung von Silberoxyd durch Einwirkung von Ozon auf Silber betrachtet werden.[4]

Welches Oxyd bei einem solchen Oxydationsvorgang gebildet wird, hängt vollständig von dem Potential ab, unter welchem der Sauerstoff entwickelt wird.

Ein ganz anderer Vorgang liegt vor, wenn durch Elektrolyse der Lösung eines Silbersalzes ein anodisches Oxyd ausgeschieden wird, in diesem Fall werden die Lösung und die Ionen, die diese enthält, das ausschlaggebende sein.

Meine Messungen zeigen nun, dafs aus Lösungen von Silbersalzen nur ein anodisches Oxyd ausgeschieden wird, indem die aufgenommenen Zersetzungskurven nur einen sehr scharfen und deutlichen Oxydpunkt zeigen. Dieser Zersetzungspunkt fällt in Lösungen von Silbernitrat bei 1.573 Volt, in Sulfatlösungen bei 1.53 Volt.

Obwohl die Nitratlösungen bei weitem die konzentrierteren sind, fällt doch, wie man sieht, der Zersetzungspunkt in diesen höher aus als in den Lösungen von Sulfat. Dieses scheint meine Vermutung, dafs die Ursache einer solchen Verschiebung des Zersetzungspunktes

---

[1] RITTEL, *Gehlens neues Journ.* **3** (1804), 561. — WALLQUIST, *Journ. prakt. Chem.* **33** (1844), 237. — FISCHER, *Journ. prakt. Chem.* **33** (1844), 237. — GROTTHUS, *Jahresber. d. Chem.* **1852**, 423. — MAHLA, *Lieb. Ann.* **82** (1852), 289. — BERTHELOT, *Compt. rend.* **90** (1880), 653. — SULC, *Z. anorg. Chem.* **12** (1896), 89. 180. — MULDER und HERINGA, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **15** (1896), 1. — MULDER, *Verh. Vet. Ak. Amsterdam* **1898**; *Chem. Centrbl.* **1** (1899), 16; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **18** (1899), 91; **19** (1900), 115. 165. — SULC, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 305. — TANATAR, *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 331.

[2] RITTER, *Gilb. Ann.* **2** (1799), 82. — WOEHLER, *Lieb. Ann.* **146** (1868), 263. — LORENZ, *Z. anorg. Chem.* **12** (1896), 436.

[3] FARADAY, Exp. Res., Ser. VII, S. 808 ff., 1834.

[4] *Journ. prakt. Chem.* **74** (1858), 325.

ialdifferenzen zwischen den verschiedenen Lösungen sein ı, vergl. S. 254, zu unterstützen, denn man sieht, dafs die iebung hier in derselben Richtung wie bei den Thalliumsalzen d es handelt sich ja auch höchst wahrscheinlich um ähnliche ialdifferenzen.

as ausgeschiedene Silberoxyd ist ohne Zweifel in beiden Fällen)e. Es ist, aus welcher Lösung es auch herauselektrolysiert vollkommen gleich und wird ganz in derselben Weise in n sepiagefärbten, metallglänzenden Kristallen ausgefällt. Ein , anzunehmen, dafs man es hier mit zwei verschiedenen Stoffen . habe, nämlich Verbindungen eines Silberoxyds mit Silber- oder Silbersulfat,[2] ist kaum vorhanden. Wenn man sich :t, wie viele chemisch dargestellten Verbindungen nur sehr rig vollständig von der Flüssigkeit zu befreien sind, worin standen sind; wie schwierig es sein kann, sie auszuwaschen, enn man sich andererseits erinnert, dafs viele Kristalle Mutter- eingeschlossen enthalten, dann kann man sich nicht darüber rn, dafs diese während der Elektrolyse gebildeten Kristalle, hr schnell entstehen, etwas von der Flüssigkeit, in welcher wachsen sind, enthalten.

/ie aus den Kurven zu sehen ist, ist der Zersetzungspunkt charf, sobald er überschritten ist, geht daher ein ziemlich r Strom durch den Elektrolyt und die Kristalle schiefsen l hervor.

/enn folgende Formeln:

$2\,Ag_3O_4.AgNO_3$
$3\,Ag_2O_2.20\,AgNO_3$ } (MULDER und HERINGA l. c.)
$3\,Ag_2O_2.AgNO_5$
$5\,Ag_2O_2.2\,Ag_2SO_4$ (MULDER l. c.)
$2\,Ag_3O_4.AgNO_3$ (TANATAR l. c.)
$2\,Ag_2O_2.AgNO_3.H_2O$ (FISCHER l. c.)
$5\,Ag_2O_2.2\,AgNO_3.H_2O$ (MAHLA l. c.),

tellt werden, ist dieses sicher verfehlt, und beruht auf einer ıtigen Auffassung von dem, was man durch Analyse beweisen

---

MAHLA, MULDER und HERINGA, SULC, MULDER, FISCHER, TANATAR l. c.
MULDER l. c.

Meine Messungen zeigen bestimmt darauf hin, dafs durch Elektrolyse von Silbersalzen bis zum Potential der sichtbaren Sauerstoffentwickelung nur ein anodisches Oxyd abgeschieden wird, da eine vollkommen wohl charakterisierte Verbindung sein mufs.

Dafs man in verschiedenen Salzlösungen ein verschiedenes Produkt erzielen sollte, ist kaum zu denken, und würde sehr wenig analog mit anderen elektrolytischen Ausfällungen sein.

Interessant ist es, dafs das Silberoxyd, wovon hier die Rede ist, nach dem Aussehen der Zersetzungskurven zu urteilen, metallisch leitend zu sein scheint, denn der Zersetzungspunkt an den Kurven tritt ebenso scharf hervor, wie wenn die Rede ist von dem Zersetzungspunkt eines Metalles. Auch die Farbe des Silberoxyds und sein Metallglanz könnte darauf hinweisen, dafs es metallisch leitend sei.[1]

Der elektromagnetischen Lichttheorie zufolge müssen leitende Körper, z. B. Metalle, das durchdringende Licht absorbieren,[2] und es ist auch bekannt, dafs die metallischen Leiter, die man kennt, in hohem Grade diese Eigenschaft besitzen. STREINTZ[3] hat nun metallische Leitung bei den Superoxyden von Mangan und Blei, und bei höheren Sulfiden von Kupfer und Eisen festgestellt. Charakteristisch für alle diese Verbindungen ist ihre dunkle Farbe und ihre Fähigkeit, wenn sie in Pulverform vorliegen, durch Druck allein metallischen Glanz und Härte anzunehmen.

Das Silberoxyd, wovon hier die Rede ist, scheint also auch in dieser Beziehung den anderen Superoxyden analog zu sein, aber auch deshalb ist so viel weniger Grund vorhanden anzunehmen, dafs es von anderen anodischen Oxyden ganz verschieden sein sollte, etwa eine Doppelverbindung mit $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4.

Zusammenfassende Übersicht der Resultate.

Als Resultate der ausgeführten Messungen können also hervorgehoben werden:

---

[1] Anmerkung bei der Korrektur: Wie ich inzwischen gefunden habe, ist diese Tatsache nicht neu, sondern man macht sogar von ihr in der Technik Anwendung, indem z. B. an den Aufzugsvorrichtungen der Elektrizitätszähler nach ARON Silberkontakte gebracht werden, da diese trotz der Superoxydbildung unter der Wirkung des Öffnungsfunkens dauernd gut funktionieren, vergl. A. KÖNIGSWERTHER: Konstruktion und Prüfung der Elektrizitätszähler, 1903, S. 62.

[2] DRUDE, Physik des Äthers, 1894, S. 483.

[3] STREINTZ, Sammlung elektrochemischer Vorträge 4 (1903), 95.

Die anodischen Zersetzungskurven für Thalliumnitrat zeigen zwei Zersetzungspunkte, von welchen der höchste bei 1.428 Volt, wie ich an einer anderen Stelle gezeigt habe, dem Oxyd Tl_2O_3 entspricht. Der niedrigere Punkt bei 1.08 Volt scheint noch ein Oxyd anzudeuten, da aber die Verbindung nur in äufserst geringer Menge sich abscheiden läfst, ist eine Analyse davon nicht möglich.

Die Kurven für Thalliumsulfat zeigen nur den höchsten Zersetzungspunkt dem Oxyd Tl_2O_3 entsprechend.

Dafs der Zersetzungspunkt für Tl_2O_3 in Sulfatlösungen niedriger wie in Nitratlösungen liegt, wird durch die in den Kreis eingeführten Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten erklärt.

Eine charakteristische momentane Ausscheidung von Hydroxyd in der Flüssigkeit, wenn eine bestimmte Spannung überschritten wird, ist beobachtet worden und mufs als Auslösung eines Übersättigungsphänomens betrachtet werden.

Die anodischen Kurven für Wismutnitratlösungen zeigen einen Zersetzungspunkt bei 1.86 Volt, einem hellgelben Oxyd entsprechend. Nach allem zu urteilen, mufs dieses Bi_2O_3 sein.

Bei höherer Spannung findet an dem Wismutoxyd eine reichliche Entwickelung auffallend ozonreichen Sauerstoffs statt.

Die anodischen Kurven für Silbernitrat und Silbersulfat zeigen einen sehr scharfen Zersetzungspunkt bei 1.573 resp. 1.53 Volt.

Der Unterschied zwischen den Lagen des Zersetzungspunktes in Lösungen von den zwei Salzen mufs erklärt werden wie bei den Thalliumsalzen.

Das ausgefällte Oxyd mufs in beiden Fällen als dasselbe und zwar höchst wahrscheinlich als Ag_2O_2 betrachtet werden.

Die Auffassung anderer Verfasser, dafs die in Lösungen von Silbernitrat und Silbersulfat ausgeschiedenen anodischen Produkte Verbindungen von einem oder mehreren Silberoxyden mit der betreffenden Säure sind, mufs als verfehlt betrachtet werden. Die Annahme solcher Verbindungen ist nicht notwendig, wenn man Rücksicht auf die analytischen Schwierigkeiten nimmt und sich aufserdem erinnert, dafs elektrolytisch ausgeschiedene Verbindungen leicht etwas von der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind, eingeschlossen enthalten.

Von den ausgeschiedenen Oxyden scheinen das Thalliumoxyd und das Wismuthoxyd, teils nach den nicht sehr scharfen Zersetzungspunkten, teils nach den gegen das Oxyd aufgenommenen

Kurven zu urteilen, nicht metallisch leitend zu sein. Das Silberoxyd dagegen, das einen ebenso scharfen Zersetzungspunkt zeigt wie irgend ein Metall, und wo die gegen das Oxyd aufgenommenen Kurven oft haarfein mit den gegen die Platinspitze aufgenommenen zusammenfallen, ist sicherlich ein metallischer Leiter, was auch mit seiner dunklen Farbe und seinem Metallglanz übereinstimmt.[1]

Begonnen wurde diese Arbeit im Institut für physikalische Chemie in Göttingen (Wintersemester 1902/1903) und vollendet im chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen im Sommer 1903. Verschiedene, die Arbeit nicht berührende Umstände haben ihre Veröffentlichung verspätet.

Die Arbeit schliefst sich an eine Reihe von Arbeiten, die von Herrn Professor Dr. A. Coehn teils ausgeführt, teils veranlafst worden sind. Diesem wie Herrn Professor Dr. W. Nernst bin ich für vielseitige Belehrung sehr zu Dank verpflichtet.

[1] Vergl. Anm. 1, S. 264.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1905.

Die Arsensäureanhydridkatalyse des Schwefeltrioxyds.

Von

E. Berl.

Mit 1 Figur im Text.

Weitaus die gröfste technische Anwendung hat die Katalyse auf dem Gebiete der Schwefelsäureanhydriddarstellung erfahren. Durch die Untersuchungen von Winkler wurden seine und von früheren Forschern auf Grund von Laboratoriumsversuchen gemachten Beobachtungen zuerst in die Grofstechnik (1876) übertragen.[1] Die in der Folgezeit von einer Reihe von Erfindern durchgeführten Versuche führten fast gleichzeitig zur technischen Lösung des Problems und eine grofse Zahl von Patenten wurde vom Jahre 1898 an auf die Darstellung von Anhydrid nach dem Kontaktverfahren genommen.[2] Naturgemäfs wurden auch nach der theoretischen Seite hin umfassende Studien vorgenommen, die sich in erster Linie auf die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes bei verschiedenen Temperaturen und der daraus resultierenden maximalen Ausbeute beschränkten.[3] Besonders die Untersuchungen von Knietsch (l. c.) haben gezeigt, dafs das Massenwirkungsgesetz bei der Anhydrid-

[1] Über die geschichtliche Entwickelung des Anhydridverfahrens siehe Lunge, Handbuch der Sodaindustrie 1904, I, S. 882 u. ff., Knietsch, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 4070.

[2] Zusammenstellung, siehe Lunge l. c., S. 919. 944. 965. 975. 987. 992; Rauter, Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie, S. 31 u. ff., englische Patente bei J. F. Conroy, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **1902**, 302.

[3] Knietsch, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 4093; Lunge l. c., S. 909; Verfahren d. Farbwerke, Höchst; Lunge l. c., S. 947; Lunge u. Pollit, *Zeitschr. angew. Chem.* **1902**, Heft 43; Bodländer u. Köppen, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9**, 787; Lunge u. Reinhardt, *Zeitschr. angew. Chem.* **1904**, Heft 31; F. W. Küster, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 453.

bildung in allen seinen Konsequenzen aufs strengste erfüllt, was bei keiner Reaktion im gleichen Umfange bestätigt wurde. Für die Technik kommt neben der maximalen Ausbeute noch die Geschwindigkeit des Umsatzes in Betracht, mit der eine bestimmte Menge eines Katalysators die reagierenden Gase umwandelt. Haben die Untersuchungen über das Gleichgewicht eminentes Interesse für die Ausgestaltung des technischen Verfahrens, so sind die im Laboratorium unter Anwendung mehr oder weniger komplizierter Apparate erhaltenen Resultate über die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ohne weiteres auf die Grofstechnik übertragbar und bieten wesentlich mehr theoretisches Interesse, um so mehr, als es kaum angängig ist, wegen der zu hohen Reaktionsgeschwindigkeit Messungen bei der Optimumstemperatur durchzuführen und damit unter Verhältnissen zu arbeiten, die sich denen beim Grofsbetriebe nähern. Die über diese Gegenstand vorliegenden Untersuchungen rühren von BODENSTEIN [1], BODLÄNDER und KÖPPEN [2] und KNIETSCH [3] her.

Es ist genugsam bekannt, dafs von allen vorgeschlagenen Kontaktkörpern das Platin die weitaus wirksamste ist, dafs es aber gegen gewisse Substanzen ungemein empfindlich ist und durch diese rasch an seiner Wirksamkeit einbüfst. Für die Technik sind es hauptsächlich die in Röstgasen enthaltenen Arsenverbindungen, die dem Platin so gefährlich sind. Es ist bis nun noch nicht genügend aufgeklärt, worauf die schädigende Wirkung dieser Körper beruht. Die Beobachtung der Farbwerke in Höchst (D.R.P. 135887), dafs unwirksam gewordene Platinkontaktmasse durch Überleiten von Wasserdampf und schweflige Säure wieder reaktiviert werden könne, deutet auf Verkleinerung der katalysierenden Oberfläche durch Umhüllung der Platinteilchen mit mechanisch mitgerissenen nichtflüchtigen Arsensauerstoffverbindungen hin, die durch den Reaktivierungsprozefs in flüchtige umgewandelt und fortgeführt werden, wodurch die ursprüngliche katalysierende Fläche wiederum hergestellt wird [4], während der Befund von ENGLER-WÖHLER [5], dafs Platinmohr und arsenige Säure Platinarsenid geben, auf eine chemische Vereinigung beider Stoffe schliefsen läfst. Mit Rücksicht

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9, 696.

[2] l. c., S. 559.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 4098; Ref. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9, 841.

[4] Schon SCHÖNBEIN (Akadem. Einladungsschrift, Basel 1856) schreibt, dafs die Vergiftung des Platins durch H_2S, auf Umhüllung mit Schwefel beruht, der durch Glühen wieder entfernt werden könne.

[5] *Z. anorg. Chem.* 29, 1; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9, 841.

auf die Ergebnisse der Wirkung der Arsenverbindungen auf Platinkontaktmasse war es um so interessanter, als LUNGE und REINHARDT[1] zeigen konnten, dafs Eisenoxyd, welches mit Arsenverbindungen beladen wurde, nur eine geringe Schädigung seiner Kontaktwirkung aufweist und dafs Arsensäure selbst, ein den Oxyden wie Fe_2O_3, Vd_2O_5 usw. an die Seite zu stellender Katalysator ist.[2] Diese Untersuchungen[3], deren Wert in dem relativen Vergleich der verschiedenen Kontaktsubstanzen liegt, waren nach der Durchströmmethode angestellt, die wie KÜSTER (l. c.) richtig bemerkt, wegen Anwendung zu starker Gasströme nicht zum wahren Endgleichgewichte geführt hatten.

Ich wurde deshalb von Hr. Professor LUNGE aufgefordert, nach einer genaueren Methode die Geschwindigkeit der Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ unter Anwendung von Arsensäureanhydrid als Katalysator zu messen, deren Ergebnisse im nachfolgenden mitgeteilt sein mögen.

Methodischer Teil.

Die Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ eignet sich sehr gut zu reaktionskinetischen Untersuchungen, da sie mit einer Veränderung des Volumen verbunden ist, derart, dafs aus drei Volumina stöchiometrischem Schwefligsäure-Sauerstoff-Gemisch bei vollständiger Umsetzung zwei Volumina Schwefelsäureanhydrid gebildet werden. Bei konstantem Volumen fällt der Anfangsdruck auf $^2/_3$ seines Wertes. Zur Messung dieser

---

[1] l. c.

[2] Der Befund KÜSTERS, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 467, dafs mit As_2O_3 beladenes Fe_2O_3 wesentlich schlechter katalysiere, ist wohl auf Verwendung von anderem Kontaktmaterial zurückzuführen. Während gewöhnliche Kiesabbrände bei 550—650° verhältnismäfsig sehr träge reagieren, erfahren Kiesabbrände die mit Ferrosulfat imprägniert sind, eine überraschende Steigerung ihrer Wirksamkeit (D.R.P. 139554, Farbwerke Höchst). Es ist bekannt, dafs Kontaktsubstanzen in scheinbar gleicher Weise dargestellt, sich doch ungemein in ihrer Wirksamkeit unterscheiden können, was auf besondere Oberflächenbeschaffenheit und geringe Beimischung vorteilhaft oder ungünstig wirkender Körper zurückzuführen ist. Mit gütiger Erlaubnis von Herrn C. KRAUSS, ehemal. Vorstand der Schwefelsäurefabrik der Farbwerke Höchst stellt Herr Prof. LUNGE eine Mitteilung zur Verfügung, dafs Phosphorsäureanhydrid in einem Falle mit einem bestimmten Präparate, das bereits mehrere Jahre im Fabrikslaboratorium stand, Bildungsgeschwindigkeit ähnlich dem Platin zeigte, während alle anderen sonst untersuchten Proben auch nicht annähernd mehr die gleiche Wirksamkeit besafsen, (siehe auch F. P. 318770, 1902).

[3] Diese Ergebnisse wurden Patenten zugrunde gelegt: A. P. 758844 und D.R.P. 154084.

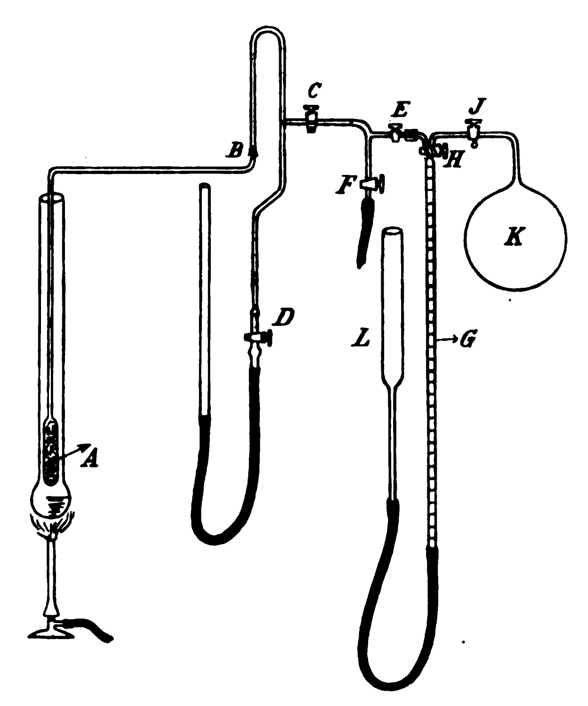
Druckänderung bei konstantem Volumen, die ein Mafs für die Reaktionsgeschwindigkeit abgibt, wurde die manometrische Methode der Messung des Druckes bei konstantem Volumen angewendet, die bereits VAN'T HOFF[1], KOOJ[2], COHEN[3], BODLÄNDER[4], SCHENCK & ZIMMERMANN[5] u. a. sehr gute Dienste geleistet hatte. Als Mafs der Kontraktion dienen nach VAN'T HOFF die proportionalen Gasdrucke resp. Teildrucke in Millimetern Quecksilbersäule ausgedrückt, eine Annahme, die völlig statthaft ist, da die Wahl der Einheiten das Resultat nicht beeinflufst. Zur Zurückführung auf das übliche Mafs (Mol pro Liter) müssen die angegebenen Konzentrationswerte durch 22.35 × 760 dividiert werden. Bei Kenntnis der Zusammensetzung des Ausgangsgasgemisches und des Anfangsdruckes läfst sich aus dem Gesamtdrucke während einer beliebigen Zeit die Zusammensetzung des Systems — Gehalt an SO_2, SO_3, O_2 und event. anderen verdünnenden Gasen — leicht berechnen.

Der zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendete Apparat ähnelt in seinem Aufbau jenem, den E. COHEN zum Studium der Dissoziation des Arsenwasserstoffs benutzt hat.[3] Er ist verbunden mit einem Mefsrohr *G*, mit GREINER-FRIEDRICHschen Hahn *H* und dazu gehörigem Niveaurohr *L*, das seinerseits mittels eines mit Quecksilberringdichtung versehen GÖCKELschen Dreiweghahn *J* mit einem Glaskolben *K* von 1200 ccm Inhalt kommuniziert. Mittels einer an dem Dreiweghahn angeschlossenen Quecksilberpumpe konnte der Kolben evakuiert werden. Die zur Verwendung kommenden Gase wurden im Mefsrohr abgemessen und durch passende Hahnstellung in den Glaskolben eingesaugt. Durch wiederholtes Herübersaugen der Gase in das Mefsrohr und rasches Zurückströmenlassen in den Glaskolben wurde eine rasche Durchmischung der Gase erzielt. Diese Anordnung hat den Vorteil, ein ziemlich grofses Gasvolumen mit sehr wenig Quecksilber, das sich im Mefsrohr und Niveaurohr befand, absperren oder in den eigentlichen Kontaktapparat überführen zu können. Dieser bestand aus einem 10 cm langen dünnwandigem Glasrohre *A* aus schwer schmelzbarem Jenenserglase von 18 cm lichter Weite. Vor der Füllung mit dem Katalysator wurde es mehrmals mit Königswasser ausgekocht, um den

---

[1] VAN'T HOFF—COHEN, Studien zur chem. Dynamik, S. 36. 38. 40. 43.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 155.
[3] l. c. 25, 483.
[4] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9, 557.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 1231.

schädlichen Einflufs der Gefäfswände auszuschalten.[1] Hierauf wurde es mit dem Katalysator gefüllt und eine zweimal rechtwinklig gebogene Kapillare aus Jenenserglas von $^2/_{10}$ mm lichter Weite angeschmolzen. Diese trug einen Glasschliff *B*, um diesen vollständig aus schwerschmelzbarem Glase gefertigten Teil mit den anderen zu verbinden, der aus gewöhnlichem Thüringer Glase gefertigt war. Er besteht ebenfalls aus einer sehr engen Kapillare, an die einerseits



das offene Manometerrohr, andererseits eine kapillare Verbindung angeschlossen war, die mittels zweier Hähne *EF* in Verbindung mit einer Babo-Krafftschen Quecksilberpumpe und mit dem Gasaufbewahrungsapparat in Verbindung stand. Sowohl die unten etwas erweiterte und mit einer Marke versehene Verbindung bei *D*

[1] Über den Einflufs der Beschaffenheit der Glaswände: Van't Hoff—Cohen, Studien, S. 45 u. ff.; D. Konowalow, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 2822; Cohen, *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 303; 25, 483; V. Meyer, *Ann.* 264, 85; V. Meyer, Krause u. Askenasy l. c., 269, 49; Kooj, *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 155; Gautier u. Helier, *Compt. rend.* 122, 566; Berthelot, *Compt. rend.* 125, 271; Bodenstein, *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 689; 46, 725; Stock u. Guttmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37. 901; Biltz l. c., S. 2413.

als auch die rechtwinklig gebogene Kapillare waren mit GÖCKEL-schen Quecksilberhähnen *C D* versehen, die ebenso wie der Glasschliff mit Metaphosphorsäure geschmiert wurden. Der Apparat war vollkommen dicht und hielt Vakuum auf mehrere Tage hinaus. Die sehr zweckmäfsige Konstruktion von SCHENCK und ZIMMERMANN, welche Hähne und Schliffe in dem vom untersuchenden Gase erfüllten Raum völlig vermeidet, konnte nicht angewendet werden, da von Zeit zu Zeit eine Reinigung der Kapillare, in der sich Spuren eines Sublimats von arseniger Säure bildeten, notwendig erschien, weshalb dem Apparate zwecks bequemer Reinigung eine geeignete Form durch Zerlegung in zwei Teile und Verbindung dieser durch einen Glasschliff gegeben werden mufste. Aufserdem kam es vor, dafs die in den Gasen enthaltene geringe Menge Wasser mit dem nach den kälteren Stellen des Apparates diffundierendem SO_3 einen kleinen Tropfen Oleum ergab, der durch seine aufserordentliche Viskosität die Verschiebung des Quecksilbermeniskus und damit die Ablesung sehr erschwerte. In diesen Fällen wurde die Kapillare abgeschnitten, mit Wasser gereinigt, getrocknet und so angeschmolzen, dafs kein Verbrennungswasser vom Gase ins Rohr hineingelangte.

Der Katalysator bestand anfänglich aus Bimstein, der mit Arsensäurelösung getränkt worden war. Gab schon die unregelmäfsige Einlagerung der katalysierenden Substanz im Träger zu Bedenken Anlafs, so wurde diese Anordnung sofort verlassen, als konstatiert wurde, dafs Bimstein beträchtlich von Schwefelsäureanhydrid angegriffen wurde. Es wurde deshalb zu reinem Arsensäureanhydrid gegriffen und eine Reihe von Versuchen angestellt, um diesen eine wohldefinierte Oberfläche zu geben, damit Messungen mit verschieden grofsen Oberflächen angestellt werden konnten, um einen Aufschlufs über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberflächenentwickelung zu erhalten. Dieses Ziel konnte nicht erreicht werden, immer wiesen die Stücke von Arsensäureanhydrid schon mit freiem Auge Löcher und Risse auf, deren Anwesenheit eine Vergleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei anscheinend im wohldefiniertem Verhältnis zueinander stehender Oberflächen als illusorisch erscheinen lassen mufste. Schliefslich wurde der Katalysator in zwei verschiedenen Formen angewandt.

Das gereinigte Katalysatorrohr wurde mit einer konzentrierten Arsensäurelösung beschickt, durch Drehen über der leuchtenden Flamme das Wasser verdampft und durch Wiederholung dieses

Verfahrens ein röhrenförmiger Überzug der Glaswand mit Arsensäureanhydrid erhalten, der diese völlig deckte. Der gröfste Teil der Versuche wurde mit einem gekörnten Katalysator durchgeführt, der in der Weise hergestellt wurde, dafs wässerige Arsensäurelösung in einer Porzellanschale im Ölbade etwas über 200° erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur entweicht das Wasser stürmisch aus der dickbreiigen Masse, die alsbald erstarrt und einen porösen, mit vielen feinen Kanälen und Löchern versehenen Kuchen ergibt, der in kleine Stücke zerschlagen und durch Siebe gesiebt wird, so dafs die erhaltenen Stücke 1—2 mm im Durchmesser besitzen. Sie werden zur Entfernung noch vorhandenen Wassers bei 500° im Sauerstoffstrome erhitzt, bei welcher Temperatur der Zerfall von As_2O_5 in $As_2O_3 + O_2$ noch nicht eintritt. Man erhält auf diese Weise einen guten Katalyten, der auch vollkommen frei von arseniger Säure ist, die wegen Sublimation nach den kälteren Stellen der Kapillare und Verstopfen derselben Schwierigkeit machen würde.

Die verwendeten Gase, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, wurden aus Bomben entnommen. Das verwendete Sauerstoffgas war Lindescher Sauerstoff, völlig wasserstofffrei und enthielt 95.0 % O. Das verwendete Schwefeldioxyd enthielt 97.57 % SO_2. Die Gase wurden entweder direkt der Bombe entnommen und verwendet oder über konzentrierte Schwefelsäure getrocknet, es ergab sich bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit kein Unterschied. Die Analyse der Gase wurde mittels Drehschmidtschen Kugelpipetten vorgenommen, das Schwefeldioxyd mit Kalilauge, der Sauerstoff mit alkalischer Pyrogallollösung absorbiert.

Bei den ersten Versuchen wurde als konstante Wärmequelle ein elektrischer Ofen von Heraeus verwendet. Der Strom wurde aus dem städtischen Netze entnommen. Da beträchtliche Spannungsschwankungen im Laufe eines Tages auftraten und eine geeignete Akkummulatorenbatterie nicht zur Verfügung stand, so wurde wegen der unsicheren Temperaturregulierung zur Verwendung konstant siedender Flüssigkeiten gegriffen, die in einem Viktor Meyerschen Siedemantel, der mit Asbest umhüllt war, um Überhitzung zu vermeiden, zum Sieden gebracht wurden. Es wurde noch ein Gasdruckregulator eingeschaltet, wodurch erreicht wurde, dafs die Dämpfe die gleiche Steig- resp. Kondensationshöhe beibehielten.

Es wurden benutzt: Diphenylamin Sdp. 310°, Anthracen Sdp. 360°, Schwefel Sdp. 440°, Phosphorpentasulfid Sdp. 510°.

Die Arbeitstechnik gestaltete sich in der Weise, dafs bei passender Hahnstellung durch Senken des Niveaurohrs eine gewisse Menge Gas ins Mefsrohr übergesaugt wurde; diese wurde dann in dem mittels der Quecksilberluftpumpe evakuierten Kontaktapparat einströmen gelassen, der Apparat neuerdings evakuiert und wiederum gefüllt, und dieses Verfahren fünfmal wiederholt. Dann wurde nochmals evakuiert, der Apparat rasch durch Gaseinströmung gefüllt, die Hähne in die richtige Stellung gebracht, der Quecksilbermeniskus im Kapillarrohr durch Heben oder Senken des Niveaurohrs auf die Nullmarke bei *D* eingestellt und mittels des Kathetometers an einem neben dem Kapillarrohr befindlichen Mafsstabe die erste Ablesung gemacht. Die ganze Manipulation nahm 20—30 Sekunden in Anspruch. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde nach neuerlicher Einstellung auf die Nullmarke der Unterschied der beiden Quecksilbermenisken abgelesen und aus der Reihe der Druckmessungen ein Bild des Fortschreitens der Reaktion gemacht.

Fehlerquellen: a) Bestimmung des Anfangsdruckes: Bei den verwendeten höheren Temperaturen ergeben sich in Folge des raschen Fortschreitens der Reaktion grofse Kontraktionen zu Beginn des Versuches, wodurch trotz raschester Manipulation eine kleine Ungenauigkeit in der Feststellung des Anfangsdruckes bedingt wird.

b) Schädlicher Raum. Das nicht auf die Versuchstemperatur erhitzte Gasvolumen ist durch Anwendung sehr enger Kapillaren sehr eingeschränkt und fast völlig zu vernachlässigen.

c) Betrag der Absorption:

α) durch den Katalyten selbst: Dieser absorbiert, wie besondere Versuche dargethan, keine mefsbaren Beträge an SO_3.

β) durch die Glaswand: Im Verlaufe der Untersuchungen wurden gröfsere Kontraktionen erhalten, als einem vollständigen Umsatze des Schwefeldioxyd-Sauerstoffgas entspricht. Dieser Beobachtung wurde Aufmerksamkeit geschenkt und ihre Ursache in einer Aufschliefsung der Glaswand durch Schwefelsäureanhydrid gefunden. Das Glas wird bald matt und zeigt schon makroskopisch eine Veränderung seiner Oberfläche. Zur genaueren qualitativen Untersuchung wurden Glassplitter vom gleichen Glase als das Katalysatorrohr hinter Platinasbest in ein Jenenserrohr eingefüllt und bei 400° Schwefeldioxyd und Luft darübergeleitet. Das Glaspulver wurde nach 1 Stunde aus dem Rohre entfernt, mit kaltem Wasser abgespült und dieses unter Zusatz von H_2PtCl_6 und Alkohol am Wasserbade verdampft. Eine deutliche Abscheidung von gelbem kristalli-

nischen Kaliumplatinchlorid bewies den Angriff des Anhydrids auf Glas. In der Literatur ist eine Angabe von FÖRSTER[1] zu finden, die die Beobachtung enthält, daſs Schwefelsäuredämpfe bei höherer Temperatur (wo also schon teilweise Spaltung in SO_3 und H_2O eingetreten ist) das Glas stark angreifen, indem Beschläge von Alkalisulfaten entstehen und eine tiefgreifende Änderung der Glasoberfläche bewirken.

d) Betrag der Diffusion: Trotzdem die Kapillaren so eng als möglich und sehr lang gewählt wurden, gelang es nicht, eine Diffusion des gebildeten Anhydrids nach den kälteren Stellen des Apparates zu verhindern, woselbst es sich teilweise kondensiert und zu gröſseren Kontraktionen Anlaſs gibt, als dem eigentlichen Vereinigungsvorgange entspricht. Sind noch Spuren von Wasser vorhanden, dann vereinigt es sich mit diesem zu Oleum (siehe oben). Die Anwendung eines von strömendem Wasserdampf durchspülten Dampfmantels um die Kapillaren führte zu keiner Besserung, da sich das Anhydrid doch an jenen Stellen zu kondensieren scheint, woselbst der Dampfmantel nicht angebracht werden kann, d. i. in der Nähe des die seitliche Kapillare abschlieſsenden Glashahnes *C*. Sowohl Glasangriff wie Diffusion treten erst in den späteren Stadien des Prozesses auf, so daſs die letzten Ablesungen wegen zu hoher Kontraktionen etwas ungenau sind. Die anfänglichen und mittleren Werte sind von diesen Fehlern völlig frei. Die gleiche Erscheinung ist von BODENSTEIN[2] beobachtet worden, und die Befunde von BODLÄNDER und KÖPPEN,[3] deren k-Werte gegen das Ende der Reaktion fast durchweg eine Steigerung erfahren, dürfte auf gleiche Weise zu erklären sein.

Kinetischer Teil.

Die Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ unter Vermittelung von Arsensäureanhydrid als Kontaktsubstanz gehört zur Klasse der bis nun wenig studierten heterogenen Reaktionen. Hier verläuft der Vorgang an der Trennungsfläche zweier Phasen und die umgesetzten Mengen sind, wie bereits WENZEL fand, der Gröſse der Berührungsfläche proportional.[4] Auf die in heterogenen Systemen verlaufenden

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **1894**, 299; FISCHERS *Jahresber.* **1894**, 735.
[2] Bericht über den intern. Kongreſs f. angew. Chem., Berlin, **4**, 565.
[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9**, 557.
[4] OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chemie II, S. 301.

Reaktionen wurden bis vor kurzem die VANT' HOFFschen Anschauung der Reaktionsordnung angewandt, die ausgehend von der Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier oder mehrerer Moleküle zur gleichen Zeit im gleichen Punkte Formeln für die Reaktionsordnung abgeleitet hat. Stimmten die auf Grund dieser theoretischen Überlegungen abgeleiteteten Beziehungen manchmal mit den experimentell erhaltenen überein, so ergaben sich in vielen anderen Fällen so grofse Unterschiede, dafs für diese zumindest die Anwendung der VAN'T HOFFschen Betrachtung unzulässig erschien.[1] Schon OSTWALD (l. c.) schreibt, dafs „die durch den Vorgang selbst verursachten mannigfachen Konzentrationsänderungen in der Berührungsfläche derartige Vorgänge leicht so verwickelt erscheinen lassen, dafs ihre theoretische Bewältiguug auf grofse Schwierigkeiten stöfst". Finden sich in einzelnen Arbeiten, z. B. von BODLÄNDER u. KÖPPEN[2] und BODENSTEIN[3] Andeutungen, dafs neben dem rein chemischen Vorgang der Verbindung der reagierenden Bestandteile noch ein physikalischer, Diffusion oder Lösungsvorgang, läuft, so wies erst NERNST[4] gemeinsam mit BRUNNER[5] mit aller Schärfe darauf hin, dafs die Anwendung der VAN'T HOFFschen Formeln auf Reaktionen in heterogenen Systemen unzulässig ist, da die Regelung der Reaktion hier durch Diffusion erfolge, mit der der Vereinigungsvorgang in der Trennungsfläche gekoppelt sei, mit anderen Worten, dafs bei Vereinigung mehrerer Gase an einem Katalysator eine Diffusion der Gase zum Katalyten hin erfolge, an diesem die Vereinigung stattfinde, sei es durch Lösung, Adsorption oder durch chemische Betheiligung des Katalysators unter Bildung zerfallender labiler Zwischenprodukte, und dafs von hier aus die Rückdiffusion des gebildeten Produktes in die Gasphase erfolge. Da sich hier physikalische und chemische Vorgänge zu gleicher Zeit abspielen, so wird der zeitliche Verlauf der Reaktion sowohl von den absoluten Geschwindigkeiten der beiden Prozesse, als auch von deren Verhältnis abhängen.

NERNST[6] nimmt im allgemeinen an, dafs die Vereinigungsge-

[1] Z. B.: BODENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **46**, 727. Vereinigung von Knallgas am Porzellan nach Gleichung 3. Ordnung, am Silber 1. Ordnung, am Kupfer wahrscheinlich 3. Ordnung.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9**, 557.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **46**, 725.

[4] l. c. **47**, 54.

[5] l. c. **47**, 56.

[6] l. c.

schwindigkeit sehr grofs gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit sei. Diese Annahme ist besonders von Haber[1] bekämpft worden, der in einer weiteren Arbeit[2] auf heterogene Reaktionen hinweist, bei denen die Diffusionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der chemischen Umwandlung übertrifft und diese der Messung zugänglich wird, welche immer den langsamer verlaufenden Vorgang erkennen läfst. Vom gleichen Standpunkte sind die Untersuchungen von Löwenherz,[3] Bodenstein[4] und H. Goldschmidt[5] zu betrachten.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse für den anderen Grenzfall, wenn der Diffusionsvorgang langsamer verläuft als der reine Vereinigungsvorgang. Die gemessene Geschwindigkeit betrifft auch hier den langsamer verlaufenden Vorgang, der sich als rein physikalischer Diffusionsvorgang repräsentiert. Fast alle untersuchten Bildungs- oder Zerfallsreaktionen gasförmiger Stoffe an festen Katalysatoren sind in diese Kategorie zu stellen. Zwischen den beiden in heterogenen Systemen in Betracht kommenden Grenzfällen, bei denen einerseits der chemische Verunreinigsvorgang, andererseits der physikalische Diffusionsprozefs praktisch unendlich rasch verlaufen, werden naturgemäfs Übergänge zu finden sein, wo beide Vorgänge in gleicher Weise mefsbare Zeitanteile zum Ablaufen beanspruchen. Man hat es dann mit der Übereinanderlagerung zweier Vorgänge zu tun, und die mathematische Formulierung stöfst hier auf grofse Schwierigkeiten. — Während für das Platin die Vereinigungsgeschwindigkeit der Gase SO_2 und O_2 gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit als sehr grofs angesehen werden kann, ist für trägere Katalysatoren, die Oxyde im allgemeinen, auch Arsensäureanhydrid, die Reaktionsgeschwindigkeit am Katalysator nicht mehr als praktisch unendlich grofs gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit zu setzen und besteht der Gesamtvorgang in der Superposition zweier Zeit beanspruchender Vorgänge, der Diffusion und Vereinigung am Katalysator und die Regelung der Reaktion erfolgt in dem Mafse, als der langsamer verlaufende Vorgang abläuft.

Die Diffusion findet durch eine am Katalysator adhärierende Gashaut statt,[6] deren Annahme nichts befremdendes besitzt, da wir alle festen Körper mit einer derartigen Verdichtung der sie um-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **47**, 261.
[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10**, 157.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **15**, 393.
[4] l. c. **29**, 315. 665.
[5] l. c. **31**, 234; **32**, 370.
[6] Siehe Stock und Guttmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 901.

gebenden Atmosphäre umhüllt denken müssen, durch die der Diffusionsvorgang sich mit andrer Geschwindigkeit vollziehen mufs als in der freien Gasphase.[1] Die Betrachtung wird jedoch durch den Umstand erschwert, dafs die Gashaut ihre Zusammensetzung im Verlaufe eines Versuches ändert, d. h. dafs während sie am Beginne vorzugsweise aus SO_2 und O_2 gebildet erscheint, sie am Ende aus dampfförmigen SO_3 besteht, wodurch unter sonst gleichen Verhältnissen die Diffusionskoeffizienten geändert werden.

Die Vorgänge, die sich am Katalysator abspielen, werden in folgender Weise im Sinne der Nernst-Brunnerschen Theorie darzustellen sein. Die Gase SO_2 und O_2 lösen sich auf der einen Seite der Gashaut, wobei sich das Verteilungsgleichgewicht sehr rasch einstellt, und diffundieren durch diese zum Katalysator hin. Nun ist es als sicher anzunehmen, dafs die Diffusionsgeschwindigkeit des SO_2 und des O_2 nicht gleich sind.[2] Infolge seines gröfseren Molekulargewichts ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds kleiner als die des Sauerstoffs. Der Sanerstoff wird immer am Katalysator vorhanden sein, vorausgesetzt, dafs seine Konzentration gegenüber der der SO_2 nicht allzuklein ist, und der Vorgang wird mit jener Geschwindigkeit ablaufen, mit welcher das langsamer diffundierende Schwefeldioxyd an den Katalysator gelangt. Es erfolgt die Vereinigung am Katalysator und nun „quillt" das Anhydrid aus diesen heraus und diffundiert entgegen dem Schwefeldioxyd-Sauerstoffstrom ins Gefäfsinnere. Die älteren Befunde über Adsorption (s. bei Ostwald), die durch die neuen Untersuchungen Müllfarths (l. c.) bestätigt wurden, haben erwiesen, dafs je leichter ein Gas kondensierbar ist, es um so mehr sich an der Adsorption beteiligt. Von den reagierenden Gasen ist das Anhydrid am leichtesten verdichtbar. Es wird sich daher im hohen Mafse an der Bildung der Gashaut beteiligen, aber auch wegen seiner grofsen Dichte, nur

[1] Über Adsorption: Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie I, S. 1084: „Die Adsorption gemengter Gase ist ein kompliziertes Phänomen, vor allen Dingen macht sich eine grofse Langsamkeit der Sättigung geltend, namentlich wenn Gemenge von leicht und schwer kondensierbaren Gasen wie CO_2 und N_2 vorliegen. Die adsorbierten Gase stehen nicht im gleichen Verhältnis wie in der ursprünglichen Gasmenge (Ostwald l. c. S. 1088). — P. Müllfarth, *Drudes Ann.* 3, 328; *Physik. Zeitschr.* 2, 239; daselbst reichliche Literaturangaben.

[2] Für die Diffusionsgeschwindigkeiten von Gasen in lösenden Flüssigkeiten konnte Exner, *Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss.* 70 II, 465, nachweisen, dafs sie umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus deren Molekulargewicht sei. Die adhärierende Gasschicht ist wegen ihres verdichteten Zustandes wie eine Flüssigkeitshaut zu behandeln.

sehr langsam vom Katalyten wegdiffundieren können, um so mehr, als es am entgegenströmenden Schwefeldioxyd-Sauerstoffgas Widerstand findet. Dadurch wird andrerseits das Andringen der reagierenden Gase an den Katalysator erschwert und hierdurch die Befunde von BODLÄNDER u. KÖPPEN und BODENSTEIN, die auch durch diese Untersuchungen bestätigt wurden, erklärt, dafs gebildetes Schwefelsäureanhydrid einen überaus hemmenden Einflufs auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausübt.

Über die Theorie der Diffusion sind von MAXWELL u. STEFAN und O. E. MEYER[1] umfassende Spekulationen angestellt worden, die indes noch nicht zur vollen Klärung der Tatsachen geführt haben. Die insbesonders von LOSCHMIDT[2] und OBERMEYER[3] angestellten Versuche haben bei zwei Gasen eine leidliche Bestätigung der von der Theorie geforderten Resultate ergeben. Hier haben wir es mit drei Gasen zu tun, von denen das eine mit grofser Dichte den anderen zwei entgegendiffundiert. Dieser Umstand sowie die Veränderung der Gashaut und der damit verbundenen Beeinflussung der Diffusionskoeffizienten komplizieren die Verhältnisse ungemein, so dafs aus dem beobachteten Gesamtverlaufe der Reaktion die einzelnen Teilvorgänge nur schwierig für sich allein behandelt werden können.

In welcher Weise der Verlauf der Reaktion am Katalysator selbst vor sich geht, darüber können nur Vermutungen ausgesprochen werden. Ein Teil der Umwandlung kann durch reine Adsorptionswirkung entstanden sein, wie es z. B. bei der Phosgendarstellung durch Überleiten von Kohlenoxyd und Chlor über Holzkohle der Fall ist. Durch Adsorption kommen die Gase aus dem Gebiete der kleineren Konzentrationen der Gasphase in eines mit höherer Konzentration der Oberflächenschicht und erlangen hierdurch gröfsere Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Anschauung, ausgehend von der Adsorptionstheorie von FARADAY[4] wird durch den Befund HEMPELS[5] unterstützt, wonach SO_2 und O_2 bei der Verbrennung unter einem Drucke von 30—40 Atmosphären erhebliche Mengen (bis 65 $^0/_0$)

[1] Weinstein, Thermodynamik und Kinetik der Körper, S. 338; WINKELMANN, Handbuch d. Physik, S. 590.

[2] *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien* **61**, 367; **62**, 468.

[3] l. c. **81**, 1102; **85**, 147. 748; **87**, 188; **96**, 546 siehe auch R. SCHMIDT, Diffusion von Argon und Helium. *Drudes Ann.* [4] **14**, 801.

[4] *Phil. Trans.* **1834**; OSTWALDS Klassiker **87**, 25; vergl. BREDIG, Anorganische Fermente, S. 90; VAN'T HOFF, Vorlesungen I, S. 212.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1455.

Schwefelsäureanhydrid bilden, während bei gewöhnlichem Atmosphärendruck um 3—4 % entstehen. Der gröfste Teil der Umwandlung dürfte über dem Wege der Bildung von Zwischenprodukten[1] mit dem Katalysator entstanden gedacht werden, in dem Sinne, dafs As_2O_5 zu As_2O_3 durch SO_2 reduziert, wobei dieses in SO_3 verwandelt wird. Das As_2O_3 wird durch O_2 sofort wieder zu As_2O_5 oxydiert. Eine zweite Möglichkeit wäre, dafs das Sauerstoffgas mit dem As_2O_5 eine peroxydartige Verbindung gibt, die unter Sauerstoffabgabe und Regenerierung des Anhydrids das Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd oxydiert. Versuche, die Existenz eines Arsenperoxyds darzutun, in ähnlicher Weise, wie Manchot und Wilhelms[2] es für Eisenperoxyd getan, verliefen resultatlos.

Experimenteller Teil.

Läuft die Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ ab, so verschwindet der Sauerstoff und an Stelle des Schwefeldioxyds tritt Schwefelsäureanhydrid. Bei konstantem Volumen ist die Abnahme in Millimetern Quecksilbersäule am Manometer direkt eine Mafszahl für die Abnahme des Sauerstoffdruckes. Beträgt diese x und war der Anfangsdruck $= a$, so ist die Konzentration des Sauerstoffs zur Zeit t gleich $(a-x)$; da für je ein Molekül Sauerstoff zwei Moleküle Schwefeldioxyd verschwinden, so beträgt, wenn dessen Konzentration am Beginne des Versuches $2b$ war, diese nunmehr zur Zeit t: $2(b-x)$. Sind die Anfangswerte für SO_2 und O_2 am Beginne im stöchiometrischen Verhältnis $2SO_2 : O_2$, so ist die Konzentration des SO_2 zur Zeit $t = 2(a-x)$.

Auf Grund der van't Hoffschen Theorie der Reaktionsordnung müfste für normalen Verlauf die Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ eine solche dritter Ordnung sein. Einzelne Versuchsreihen, besonders jene, bei denen es sich um Feststellung des Temperaturkoeffizienten handelte, wurden nach den abgeleiteten Formeln für Reaktionen dritter Ordnung und zweiter Ordnung berechnet, da die erhaltenen Bildungskurven in manchen Fällen erträglichen Anschlufs an die aus der van't Hoffschen Theorie resultierenden Bildungsgleichungen ergaben. Mit Rücksicht auf vorstehende Betrachtungen nach Nernst ergeben diese Rechnungen natürlich nicht ein Bild im van't Hoffschen Sinne, sondern sollen nur ein annähernder mathematischer Ausdruck für die Gleichungen der Bildungskurve des Schwefelsäureanhydrids

[1] Loth. Meyer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 3060.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2479. Zur Kritik der Manchotschen Anschauungen: Bodländer, *Chem. Zeitschr.* **3**, 828.

sein, um daraus den Einfluſs der Temperatur auf die Bildungsgeschwindigkeit zu erfahren.

A. Versuche zur Ermittelung der Konstanz der katalytischen Wirksamkeit des As_2O_5.

Es ist eine aus vielen Beobachtungen abgeleitete feststehende Tatsache, auf Grund sowohl von Laboratoriumsversuchen als auch Betriebsergebnissen der Groſstechnik, daſs die Wirksamkeit eines Katalysators nicht eine konstante ist, daſs sie mit der Zeit sich vergröſsert,[1] oder was weitaus häufiger vorkommt, sich verringert. Knietsch[2] berichtet, daſs er bei seinen Versuchen über den Einfluſs verdünnender Gase und des Druckes beim Schwefelsäurekontaktverfahren sich einer Kontaktmasse bediente, die bereits 14 Tage im Betriebe gewesen, deren Konstanz man also voraussetzen konnte. Es hatte sich gezeigt, daſs die Anfangswirkung sich nach kurzer Zeit verringerte, um dann konstant zu werden. Um den gleichen Einfluſs beim Arsensäureanhydridkatalysator kennen zu lernen, wurde ein Versuch mit einem bis dahin unbenutzten, mit As_2O_5 überzogenen Glasrohr gemacht, hierauf wurde das gleiche Rohr zum Umsatz von Schwefeldioxyd und Sauerstoff fünfmal benutzt ohne Ablesungen zu machen, und nun neuerdings ein Versuch angestellt, bei dem nun wieder die Messung vorgenommen wurde. Es zeigte sich eine Herabminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, derart, daſs sie beim zweiten gemessenen Versuche nur ungefähr die Hälfte betrug. Daſs sie nunmehr als praktisch konstant anzusehen war, wurde nun an den bei Versuch III erhaltenen Werten erkannt, die ziemlich gut mit den bei Versuch II erhalten übereinstimmten. Es ist also auch für Arsensäureanhydridkatalyt das gleiche Verhalten wie beim Platin erwiesen, daſs eine Konstanz der katalytischen Wirksamkeit erst nach einiger Zeit eintritt und daſs der nun erhaltene Wert geringer ist als der Anfangswert.[3]

[1] Trillat, *Bull. soc. chim.* [3] **29**, 939. Kupfer wirkt umso besser beschleunigend, je öfter es zur Katalyse der Reaktion benützt wird.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9**, 841.

[3] In einem Falle wurde sogar ein auffallendes Nachlassen der katalytischen Wirksamkeit konstatiert. Ein Rohr, das durch eine Reihe von Versuchen benützt wurde, ergab nach neuerlichen Benützung nach 3 Monaten, während welcher Zeit es im Exsikkator stand, das merkwürdige Resultat, das in ihm fast gar keine Vereinigung der Gase erfolgte.

Tabelle I.

Versuch 1.
Temperatur 295°.
Stöchiometrisches Gemisch. Anfangsdruck der SO_2 = 490.8 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Quecksilbersäule	Gebildetes SO_3 in %
15	8.5	3.5
30	15.0	6.1
60	25.5	10.4
90	35.5	14.5
120	45.0	18.3
150	55.0	22.4
180	63.5	25.9
210	71.5	29.1
240	78.0	31.8

Versuch 2. (Nach 5 Leerversuchen.)
Temperatur 295°.
Stöchiometrisches Gemisch. Anfangsdruck der SO_2 = 488.6 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Quecksilbersäule	Gebildetes SO_3 in %
15	7.0	2.9
30	12.0	4.9
60	16.0	6.6
90	20.0	8.2
120	24.0	9.8
150	28.0	11.5
180	32.0	13.1
210	36.5	14.9
240	40.5	16.6

Versuch 3.
Temperatur 295°.
Stöchiometrisches Gemisch. Anfangsdruck der SO_2 = 484.0 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Quecksilbersäule	Gebildetes SO_3 in %
15	8.0	3.3
30	12.0	5.0
60	14.0	5.8
90	18.0	7.4
120	22.5	9.3
150	27.5	11.4
180	32.0	13.2
210	36.0	14.9
240	40.0	16.5

B. Einfluſs des Trocknungsgrades auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Untersuchungen vieler, vorzugsweise englischer Forscher[1] haben erwiesen, daſs zum Eintreten vieler Gasreaktionen zumindest Spuren von Wasser vorhanden sein müssen, welches, da es nicht in der Bruttoumsatzgleichung auftritt, als wahrer Katalysator wirkt.[2] Besonders die Untersuchungen von DIXON und BAKER hatten gezeigt, daſs eine Reihe von mit groſser Geschwindigkeit verlaufender Gasreaktionen, bei langdauernder Trocknung mit frisch destilliertem Phosphorpentoxyd vollständig ausbleiben, während für andere Reaktionen eine Abhängigkeit des Eintritts der Reaktion resp. Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit vom Trocknungsgrade nicht konstatiert werden konnte. Konnte durch intensive Trocknung die Vereinigung von NH_3 und HCl zu NH_4Cl, die Katalyse von H_2 und O_2 durch Pt, die Verbrennung von CO in O_2 usw. vollständig aufgehoben werden, so ging die Verbrennung von CS_2 in O_2, die Ozonisierung des Sauerstoffs auch bei peinlichster und monatelang andauernder Trocknung durch P_2O_5 vor sich. Für die Vereinigung von SO_2 und O_2 mittels Platinasbest konnten RUSSEL und SMITH (l. c.) durch Trocknen der Gase ein völliges Ausbleiben der Vereinigung bei 400—450° erweisen. LUNGE und REINHARDT[3] hatten ebenfalls Versuche bezüglich des Einflusses des Trocknungsgrades auf die Eisenoxydkatalyse angestellt und bei ihrer Versuchsanordnung eine deutliche Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Trocknen mit P_2O_5 gegenüber Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure nicht konstatieren können, ohne daſs sie es als ausgeschlossen hinstellen, daſs das Resultat bei noch gründlicherer Trocknung ein anderes

---

[1] DIXON, *Phil. Trans.* 175, 617; *Journ. Chem. Soc.* 49, 94. 384; Abstrakt of the Proceed of the Chem. Soc. Session 1884—85, 83; *Chem. News* 64, 70; Naturwiss. Rundschau 1891, 507; DIXON und RUSSEL, *Trans.* 71, 605; TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1878; L. MEYER l. c. 19, 1099; KREUSSLER l. c. 25, 3497; VELEY, *Journ. Chem. Soc.* 1894, 1; *B.* 29, 557; BAKER, *Chem. Soc. Trans.* 1885, 349; 1894, 611; *Proc.* 1893, 129; *Proc. Roy. Soc.* 45, 1; *Chem. News* 69, 270; MOISSAN, *Compt. rend.* 129, 799; PRINGSHEIM, *Wied. Ann.* 32, 384; E. J. RUSSEL u N. SMITH, *Journ. Chem. Soc.* 77, 340; W. HOLT und W. E. SIMS l. c. 65, 611; R. E. HUGHES und F. SODDY, *Chem. News* 69, 138; G. ST. JOHNSTON l. c. 69, 20, siehe auch *Jahrbuch f. Elekrochem.* 1903.

[2] Über Erklärung der Wirkung von Feuchtigkeitsspuren. VAN'T HOFF, Vorlesungen I, S. 213.

[3] l. c.

sein könne. Küster[1] hat in der Tat bei äufserst gründlicher Trocknung einen merklichen Einflufs derselben konstatiert und vorliegende Versuche, die vor der Publikation von Küster abgeschlossen waren, konnten ebenfalls einen, wenn auch nicht sehr weitgehenden Einflufs der P_2O_5-Trocknung auf die Arsensäureanhydridkatalyse nachweisen.

Andererseits hatten die Untersuchungen von Lunge und Pollitt[2] auf den schädlichen Einflufs gröfserer Mengen Wasser auf die Eisenoxydkatalyse des Schwefeltrioxyds aufmerksam gemacht, und hierdurch die in mehreren Patentschriften, am stärksten im D.R.P. No. 108445 ausgesprochenen Forderung des Trocknens der Reaktionsgase bestätigt. Diese Forscher erkannten als den günstigsten Trocknungsgrad der Gase für die Eisenoxydkatalyse zwischen der Schwefelsäure- und Phosphorpentoxydtrocknung liegend. Küster konnte in seiner mehrfach zitierten Arbeit diese Resultate bestätigen. Es war hiernach erwiesen, dafs Wasser als Kontaktgift wirkt und vorliegende Untersuchungen konnten bei der As_2O_5-Katalyse ein gleiches Ergebnis dartun. Es gehen hier die Befunde völlig mit denen an anderen Katalysatoren erwiesenen parallel, derart, dafs das Wasser anfänglich als ein positiver Katalysator fungiert, dessen Optimalwirkung bei einem Gehalte der Gase an Feuchtigkeit, wie er der Tension der konzentrierten Schwefelsäure entspricht, liegt und dafs darüber hinaus das Wasser nunmehr als starkes Kontaktgift wirkt. Dürfte die Erklärung der anfänglich günstigen Wirkung auf dem von Baker angedeuteten Auftreten der elektrischen Leitfähigkeit beruhen (Nernst[3] deutet auf die ausnehmend hohe dissoziierende Kraft des Wassers hin), so mag andererseits die verzögernde Wirkung gröfserer Mengen Wasser mit einer Umhüllung des Katalysators mit dampfförmiger H_2SO_4 und Wasserdampf und hierdurch bewirkte Verlangsamung der Diffusion der Gase zum und vom Katalysator zusammenhängen.[4]

Die etwas modifizierte Versuchsanordnung, welche den Einflufs

---

[1] l. c.

[2] l. c.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 531. — Theor. Chemie, 3. Aufl., S. 628.

[4] Schönbein, Akademische Einladungsschrift, Basel 1856, weist darauf hin, dafs das Aufhören der Wirksamkeit von Kohlepulver beim Umwandlungsprozefs $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$ auf Umhüllung der Kohle mit gasförmige HCl zurückzuführen sei, die durch Glühen wiederum entfernt werden könne, worauf die ursprünglichen Wirksamkeit der Kohle sich wieder einstellt.

der Trocknung mit Phosphorsäureanhydrid erweisen sollte, ergab sich durch Zwischenschalten eines Gasaufbewahrungsgefäfses, vollständig aus Glas bestehend, zwischen Mefsrohr *G* und Kontaktapparat. Ein auf den Boden des Gefäfses reichendes Glasrohr war mit dem Mefsrohr *G* und ein Abführungsrohr, an den Hals angeschmolzen, mit dem Kontaktapparat verbunden. Beide Glasrohre waren durch Glashähne abschliefsbar. In den Kolben wurde frisches P_2O_5 eingebracht, der Kolben evakuiert, mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt und bei Versuch II Tabelle II 1 Tag, bei Versuch V 16 Tage über dem P_2O_5 verweilen gelassen. Durch Einfliefsen von Quecksilber wurde das getrocknete Gas in den Kontaktapparat übergetrieben, der mehrmals evakuiert und neuerdings gefüllt wurde, um auf diese Weise an den Wänden adhärierende Feuchtigkeit zu entfernen. Auf Grund der Untersuchungen Bunsens[1] und Morleys[2] ist die Annahme berechtigt, dafs doch noch Spuren Wasser im Kontaktapparate zurückgeblieben sind und da dieses auch in den geringsten Mengen von Einflufs ist, so konnte das von Russel und Smith[3] erhaltene Resultat, die Aufhebung jeglicher Reaktion, das diese Forscher durch monatelanges Trocknen des Apparates durch eingebrachtes P_2O_5 erzielten, nicht erreicht werden. Beide Versuche, sowohl eintägige als auch mehrtägige Trocknung (Versuch II und V Tabelle II) ergaben gegenüber den Versuchen mit Schwefelsäuretrocknung (Versuch I und IV) eine Herabminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, deren quantitativer Betrag bei längerer Trocknung etwas gröfser ist, als bei kürzerer.

Um den Einflufs gröfserer Mengen Feuchtigkeit kennen zu lernen, wurden die Gase langsam über einen Tropfen Wasser geleitet. Sie nahmen hierbei so viel Wasserdampf auf, dafs bei der nachfolgenden Messung ein beträchtliches Heruntersinken der Reaktionsgeschwindigkeit konstatiert wurde, das weitaus beträchtlicher ist, als die Beeinflussung der Vereinigungsgeschwindigkeit durch die P_2O_5-Trocknung bei den angewandten Versuchsbedingungen. Versuch III Tabelle II enthält die diesbezüglichen Versuchsergebnisse.

---

[1] Bunsen, *Wied. Ann.* **20**, 545; **22**. 145; **24**, 321; **29**, 161, konnte nachweisen, dafs an Glaspulver Wasserdampf auch noch bei 500° adhäriert.

[2] E. W. Morley, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26**, 1171, wies nach, dafs bei P_2O_5-Trocknung in 40000 l Gas höchstens noch 1 mg Feuchtigkeit enthalten ist, weist gleichzeitig darauf hin, dafs es schwer ist, ein Gas trocken zu erhalten, da die „trockenen" Gefäfse in der Regel nicht frei von Feuchtigkeit sind.

[3] l. c.

Tabelle II.

Temperatur 440°. (Siedepunkt des Schwefels.) Gekörnter Katalyt. Stöchiometrisches Gasgemisch.

Versuch I.

Gase schwefelsäuretrocken, Rohr I Anfangsdruck der SO_2 = 471 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
5	59.0	25.1
15	105.0	44.6
30	125.0	53.1
45	133.5	56.7
60	140.0	59.4
90	149.0	63.3
120	157.0	66.7
180	170.0	72.2
240	180.0	76.4

Versuch II.

Gase 24 Stunden über P_2O_5, Rohr I. Anfangsdruck der SO_2 = 531.2 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
5	62	23.3
15	103	36 8
30	125	47.1
45	135	50.8
60	142	53.5
90	151	56.9
120	159	60.0
180	175	65.9
240	188	70.8

Versuch III.

Gase feucht, Rohr I. Anfangsdruck der SO_2 = 461.4 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
5	25.0	10.8
15	48.0	20.8
30	62.5	27.1
45	72.0	31.2
60	79.0	34.3
90	92.0	39.9
120	100.5	43.6
180	110.5	47.9
240	118.0	51.2

Versuch IV.

schwefelsäuretrocken, Rohr II. Anfangsdruck der SO_2 = 448 mm.

t n Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
5	84	37.5
15	128	57.2
30	152	67.9
45	164	73.2
60	172	76.8
90	183	81.7
120	193	86.2
180	209	93.3
240	225	100.4

Versuch V.

16 Tage über P_2O_5, Rohr II. Anfangsdruck der SO_2 = 463.2 mm.

t n Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
5	72	31.1
15	117	50.5
30	140	60.4
45	148	63.9
60	153	66.0
90	162	70 0
120	170	73.4
180	178	76.8
240	184	79.4

C. Einfluſs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

'ährend rein chemische Vorgänge von Temperaturänderungen ›eeinfluſst wurden, erfahren physikalische Vorgänge wie Diferscheinungen durch gleiche Temperatureinflüsse geringere ıngen in der Geschwindigkeit. Sind wie im vorliegenden ;wei Vorgänge, ein physikalischer und ein chemischer, hinterer geschaltet, so wird die Beeinflussung der Gesamtgedigkeit von jenem Vorgange resultieren, der der langsamer 'ende ist. Da nun die Erfahrung gezeigt hat, daſs chemische onen für 10° Temperatursteigerung einen Temperaturkoeffi-

zienten von 2—3 oder höher ergeben,[1] während für Diffusionsvorgänge der Quotient 1.1—1.3 beträgt, so ist durch die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten ein Mittel an die Hand gegeben, bei Übereinanderlagerung der beiden Vorgänge denjenigen zu bestimmen, welcher der langsamer verlaufende ist.

Für die Beeinflussung rein physikalischer Diffusionsvorgänge durch die Temperatur liegen die Untersuchungen von G. Hüfner[2] vor, der den Temperaturkoeffizienten der Diffusion von CO_2 durch Agargallerte zu 1.21 pro 10° Temperatursteigerung bestimmte, während für das gleiche Temperaturintervall die Befunde von R. Schmidt[3] über die Diffusion von Argon und Helium die Zahl 1.268 ergeben, die mit der Hüfnerschen fast völlig übereinstimmt. Die von Kooj[4] untersuchte Reaktion des Zerfalls von PH_3 ergab den Quotienten pro 10° Temperatursteigerung im Intervall von 310—512° zu 1.2, während für den Zerfall von AsH_3[5] der Koeffizient 1.23 resultierte. Die von Bodenstein[6] für die Knallgasvereinigung an Porzellanröhren gefundenen Temperaturkoeffizienten pro 10° Temperatursteigerung sind im Intervall 509—572° 1.47, im Intervall 572—638° 1.27, und im Intervall 638—652° 1.15, stimmen also mit den bei reinen Diffussionsvorgängen erhaltenen Zahlen überein. Für die von Bcdenstein untersuchte Vereinigung von Knallgas an Porzellan ist mit aller Schärfe nachgewiesen worden, dafs der Vorgang nur an der Gefäfswand vor sich gehe, dafs diese Reaktion also in jene der heterogenen einzureihen sei. Für die SO_3-Katalyse fanden Bodländer und Köppen[7] den Temperaturkoeffizienten 1.41, der der Gröfsenordnung nach mit obigen Zahlen übereinstimmt. Die von Nernst vertretene Anschauung, dafs die Vorgänge bei diesen Reaktionen an der Trennungsfläche zwischen Gefäfswand, resp. Katalysatorwand und dem freien Gasraum sich abspielen, die Reaktionen also als heterogene anzusprechen seien, bei denen die Geschwindigkeit des Vorganges durch den Diffusionsvorgang geregelt werde, wird aufserordentlich gestützt durch die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten, die der Gröfsenordnung nach mit den bei reinen Diffusionsvorgängen erhaltenen übereinstimmen. Die Erkenntnis

---

[1] Siehe van't Hoff, Vorlesungen, S. 222.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 227.
[3] *Drudes Ann.* [4] 14, 801.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 155.
[5] Kooj, van't Hoff—Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, S. 138.
[6] Gasreaktionen in der chem. Kinetik S. 111.
[7] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9, 565.

dieser Tatsache gestattete also durch Bestimmung des Temperaturkoeffizienten einen Einblick in die Natur der Reaktion zu erlangen. Zu diesem Behufe wurden mit den Röhrenkatalyten Versuche mit dem hochprozentigen stöchiometrischen Gasgemisch bei 295°, 340° und 380°, mit dem gekörnten Katalyten bei 310° (Diphenylamindampf), 360° (Anthracendampf), 440° (Schwefeldampf) und 510° (Phosphorpentasulfiddampf) vorgenommen, aus den nach einem Reaktionsverlaufe 3. Ordnung berechneten Konstanten das Mittel genommen und nach der VAN'T HOFFschen Gleichung[1] $\log k = a + bt$ der Temperaturkoeffizient $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$ berechnet. Die Berechnung ist wegen der mäfsigen Konstanz der k-Werte, die anfänglich fallen und gegen das Ende hin steigen, nicht einwandsfrei, ergibt indes für den Temperaturkoeffizienten Werte, die der Gröfsenordnung nach jedenfalls einen ungefähren Rückschlufs auf die Teilvorgänge des Gesamtverlaufes zulassen. Auf diese Weise resultiert aus den Versuchen der Tabelle III für das Intervall von 295°—340° für je 10° Temperaturerhöhung eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 1.21 fache und im Intervall 340—380° um das 1.15 fache, während für die Versuche der Tabelle IV im Intervall 310—360° der Quotient 1.4, im Intervall 360—440°, der Quotient 1.33 und im Intervall 440—510° der Quotient 1.1 beträgt. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den beim PH_3 und AsH_3 erhaltenen zeigt augenscheinlich, dafs die Katalyse durch Arsensäureanhydrid vom gleichen Gesichtspunkte aus betrachtet werden müsse und dafs auch hier im Sinne der NERNSTschen Theorie die Regelung der Reaktion durch den langsamer verlaufenden Diffusionsvorgang erfolge.

Tabelle III.

Versuch I.

Röhrenkatalyt; elektrischer Ofen, 16 Amp., $t = 295°$; stöchiometrisches Gemisch. Anfangsdruck der SO_2 = 488.6 mm.

t in Min.	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %	$k_3 \cdot 10^7$ $t_{x1} - t_1$	$k_3 \cdot 10^7$ $t_{x1} - t_x$	$k_3 \cdot 10^{10}$ $t_{x1} - t_1$	$k_3 \cdot 10^{10}$ $t_{x1} - t_x$
15	7.0	2.9	40.3	40.3	83.65	83.65
30	12.0	4.9	35.2	30.6	74.0	64.4
60	16.0	6.6	23.9	12.6	50.6	27.3
90	20.0	8.2	20.3	13.0	39.5	28.8
120	24.0	9.8	18.6	13.5	40.1	29.6
150	28.0	11.5	17.7	14.0	38.5	32.0
180	32.0	13.1	17.4	14.5	37.7	33.8
210	36.5	14.9	17.2	17.0	38.1	40.5
240	40.5	16.6	17.0	15.7	38.1	48.3

[1] Vorlesungen I, S. 224.

Versuch 2.

Röhrenkatalyt; elektrischer Ofen, 17 Amp., $t = 340°$; stöchiometrisches Gemisch. Anfangsdruck der SO_2 = 488.6 mm.

t in Min.	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %	$k_2 \cdot 10^7$ $t_{x1} - t_1$	$k_2 \cdot 10^7$ $t_{x1} - t_x$	$k_3 \cdot 10^{10}$ $t_{x1} - t_1$	$k_3 \cdot 10^{10}$ $t_{x1} - t_x$
15	14.5	5.9	86.1	86.1	181.8	181.8
30	22.5	9.2	69.2	52.3	148.8	118.6
60	34.5	14.1	56.2	40.7	124.0	99.7
90	44.5	18.2	50.7	39.9	115.2	99.5
120	53.0	21.7	47.3	37.1	110.1	100.8
150	59.5	24.4	43.9	30.7	104.3	81.5
180	65.5	26.8	41.7	30.3	100.9	83.3
210	71.0	29.1	39.9	29.6	98.5	84.0
240	76.0	31.1	38.5	28.6	96.6	83.7

Versuch 3.

Röhrenkatalyt; elektrischer Ofen, 18 Amp., $t = 380°$; stöchiometrisches Gemisch. Anfangsdruck der SO_2 = 477.6 mm.

t in Min.	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %	$k_2 \cdot 10^7$ $t_{x1} - t_1$	$k_2 \cdot 10^7$ $t_{x1} - t_x$	$k_3 \cdot 10^{10}$ $t_{x1} - t_1$	$k_3 \cdot 10^{10}$ $t_{x1} - t_x$
15	18.5	7.7	107.9	107.9	223.2	223.2
30	29.0	12.1	96.5	75.7	215.9	176.2
60	43.5	18.2	77.7	55.0	180.9	138.5
75	49.5	20.7	73.0	54.1	172.8	140.7
120	64.5	27.0	64.6	50.5	160.2	139.2
150	73.0	30.6	61.5	49.0	157.0	144.2
180	81.0	33.9	59.7	51.0	157.1	157.6
240	98.0	41.0	60.7	63.7	171.4	203.0

Tabelle IV.

Versuch 1.

Gekörnter Katalyt, Diphenylamindampf, $t = 310°$, stöchiometrisches Gemisch, Anfangsdruck der SO_2 = 462.8 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
15	3.5	1.5
30	5.0	2.2
60	8.0	3.5
120	14.0	6.1
180	17.5	7.6
240	20.0	8.6
300	23.0	9.9
360	25.0	10.8

Versuch 2.

körnter Katalyt, Anthracendampf, $t = 360^{\circ}$, stöchiometrisches Gemisch, Anfangsdruck der SO_2 = 473.6 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säure	Gebildetes SO_3 in %
15	11.5	4.9
30	19.0	8.0
60	33.5	14.2
120	57.0	24.1
180	78.0	32.9
240	95.0	40.1
300	109.5	46.2
360	123.0	51.9

Versuch 3.

ekörnter Katalyt, Schwefeldampf, $t = 440^{\circ}$, stöchiometrisches Gemisch, Anfangsdruck der SO_2 = 471.0 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
2	26.0	11.0
5	59.0	25.1
15	105.0	44.6
30	125.0	53.1
45	133.5	56.7
60	140.0	59.4
75	145 0	61.5
90	149.0	63.3
120	157.0	66.7
180	170.0	72.2
240	180.0	76.4
300	190.0	80.7
360	197.0	83.7

Versuch 4.

rnter Katalyt, Phosphorpentasulfiddampf, $t = 510^{\circ}$, stöchiometrisches Gemisch, Anfangsdruck der SO_2 = 453.2 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
2	38	16.8
5	56	24.7
15	84	37.7
30	117	51.6
45	148	65.3
60	177	78.1
75	203	89.6
90	226	99.8

D. Einflufs verdünnender, inerter Gase auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit verlangt, dafs die Geschwindigkeitskonstanten durch Hinzufügung eines indifferenten Gases nicht geändert werden und dafs die absoluten Bildungsgeschwindigkeiten bei gleichem Partialdruck der reagierenden Gase gleiche seien. Bei vollständig verlaufenden Reaktionen übt das gebildete Reaktionsprodukt die Wirkung eines die Konzentration der reagierenden Gase herabsetzenden verdünnenden Gases aus, sollte also von gleichem Einflufs sein, wie irgend ein anderes indifferentes Gas. Um nun den Einflufs inerter Gase kennen zu lernen, wurden Versuche bei 440° durchgeführt und das hochprozentige stöchiometrische Gasgemisch mit verschiedenen Mengen trockenen Stickstoffs verdünnt, ebenso auch der Einflufs der Verdünnung durch trockene Kohlensäure untersucht.

Tabelle V.

Gekörnter Katalyt, Schwefeldampf, $t = 440°$.

Versuch 1.

Verdünnung des hochprozentigen stöchiometrischen Gases mit Stickstoff; SO_2 = 46.34 %; O_2 = 23.17 %; N_2 = 30.49 %, Anfangsdruck der SO_2 = 325.0 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
2	33	20.3
5	59	36.3
10	81	49.8
15	93	57.2
30	106	65.2
45	113	69.5
60	117	72.0
90	124	76.3
120	128	78.8
240	135	83.1
300	142	87.4

Versuch 2.

Stärkere Verdünnung des hochprozentigen stöchiometrischen Gases mit Stickstoff; SO_2 = 27.54 %; O_2 = 13.77 %; N_2 = 58.69 %, Anfangsdruck der SO_2 = 201.8 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
2	25	24.8
5	51	50.5
10	71	70.4
15	82	81.3
30	91	90.2
45	98	97.1
60	103	102.3

Versuch 3.

Verdünnung des hochprozentigen stöchiometrischen Gases mit Kohlendioxyd: SO_2 = 25.10 %; O_2 = 12.55 %; N_2 = 4.17 %; CO_2 = 58.23 %, Anfangsdruck der N_2 = 181.2 mm.

t in Minuten	Druckabnahme in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
2	18.0	19.7
5	40.0	44.1
10	54.0	59.6
15	60.0	67.8
30	68.0	75.1
45	72.0	79.5
60	75.0	82.8
120	78.5	86.6
180	85.0	93.8
240	91.0	100.4

Nach obigen Betrachtungen sollte in allen Fällen, wo der Partialdruck der reagierenden Gase gleich geworden, auch die gleiche Bildungsgeschwindigkeit, d. h. die gleiche Kontraktion in Millimetern Quecksilbersäule resultieren. Der Vergleich der Versuchsergebnisse der Tabelle V mit dem Versuche 1, Tabelle II S. 286 (Bildungsgeschwindigkeit bei 440°, hochprozentiges stöchiometrisches Gemisch) zeigt indeſs, daſs diese Forderung auch nicht annähernd erfüllt ist. Beim Vergleiche der Versuchsergebnisse Versuch 1, Tab. II, S. 286 mit Versuch 1, Tabelle V, S. 292, ergibt sich, daſs beim hochprozentigen stöchiometrischen Gemisch nach etwas mehr als 5 Minuten der gleiche Partialdruck der reagierenden Gase herrscht

als zu Beginn des Versuches 1, Tabelle V. Die nachfolgende Tabell ergibt nun die von diesem Zeitpunkte an erhaltenen Kontraktione in Millimetern Quecksilbersäule.

$t = 440^{\circ}$ gekörnter Katalyt.

Stöchiometrisches hochproz. Gemisch. Nach $6^{1}/_{4}$ Min. Partialdruck der $SO_2 =$ 325 mm. Die Berechnung erfolgt von 5 Minuten an		Mit N_2 verdünntes Gemisch. Anfangspartialdruck der $SO_2 =$ 325 mm	
t in Minuten	Kontraktion in mm Hg-Säule	t in Minuten	Kontraktion in mm Hg-Säule
5	29.0	5	59
10	46.0	10	81
25	66.0	25	102
40	74.5	40	111
55	81.0	55	116

In gleicher Weise erfolgt der Vergleich von Versuch 1, Tabelle II S. 286, mit Versuch 2, Tabelle V S. 293, woselbst der Unterschied noch stärker hervortritt.

$t = 440^{\circ}$, gekörnter Katalyt.

Stöchiometrisches hochproz. Gemisch. Nach 45 Min. der Partialdruck der SO_2 = 204 mm. Von diesen Zeitpunkte an erhaltene Kontraktionen		Mit N_2 verdünntes Gemisch. Anfangspartialdruck der $SO_2 =$ 201.8 mm	
t in Minuten	Kontraktion in mm Hg-Säule	t in Minuten	Kontraktion in mm Hg-Säule
15	6.5	15	82
45	15.5	45	98

Ebenso erfolgt die Betrachtung der Versuchsergebnisse von Versuch 1 und 2, Tabelle V S. 292 u. 293.

$t = 440^{\circ}$, gekörnter Katalyt.

Mit N_2 verdünntes Gemisch, Anfangspartialdruck d. $SO_2 =$ 325 mm. Nach 5 Min. der Partialdruck d. $SO_2 =$ 207 mm. Von diesen Zeitpunkte an erhalt. Kontr.		Mit N_2 verdünntes Gemisch. Partialdruck der SO_2 = 201.8 mm	
t in Minuten	Kontraktionen in n/m Hg-Säule	t in Minuten	Kontraktion in n/m Hg-Sänle
10	34	10	71
25	47	25	86
40	54	40	96
55	58	55	101

Diese augenfällige Nichtübereinstimmung mit den theoretischen rderungen deutet auf eine einheitliche Störungsquelle hin. Bei trachtung der Versuchsergebnisse resultiert, dafs in allen Fällen, die Reaktion bereits einige Zeit vor sich gegangen, d. h. Schwefelıreanhydrid gebildet ist, die Kontraktionen wesentlich geringer sind in jenen Fällen, wo solches noch nicht oder nur in geringer nge entstanden ist. Das Anhydrid übt also einen überaus nmenden Einflufs aus, weit über den Betrag, den es der Theorie :h als verdünnendes Gas ausüben sollte. Die bereits früher gegebene utung durch Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit und Beligung an der Bildung der Gashaut läfst diese Befunde als sentliche Stütze der NERNSTschen Anschauung erscheinen. In ›icher Weise sind die von BODLÄNDER und KÖPPEN (l. c.) erhaltenen ›rsuchsergebnisse zu deuten.

War somit nachgewiesen, dafs einmal gebildetes SO_3 wegen iner hohen Dichte und der damit verbundenen Beeinflussung der iffusionsgeschwindigkeit reaktionsverzögernd wirke, so mufste ein ›icher Befund resultieren, wenn an Stelle des Stickstoffs ein anderes lifferentes Gas von gröfserer Dichte als Verdünnungsgas beigemischt rde.

Versuch 3 der Tabelle V S. 293 enthält die diesbezüglichen rsuchsergebnisse.

Ein Vergleich dieses Versuches mit Versuch 2, bei beiden rscht anfangs annähernd gleicher Partialdruck des reagierenden s ergibt die folgende Tabelle:

t = 440°, gekörnter Katalyt.

t N_2 verd. Gemisch, Anfangspartialıck d. SO_2 = 201.8 mm, nach 2 Min., 151.8 mm. Von dieser Zeit an gerechnete Kontraktionen		Mit CO_2 verdünntes Gemisch, Anfangspartialdruck der SO_2 = 181.2 mm. Nach 2 Min. 145.2 mm. Von dieser Zeit an gerechnete Kontraktionen	
t ı Minuten	Kontraktionen in mm Hg-Säule	*t* in Minuten	Kontraktionen in mm Hg-Säule
3	26	3	22
8	46	8	36
13	57	13	42
28	66	28	50
43	73	43	54
58	78	58	57

Auch hier zeigt das Versuchsergebnis, dafs Gase, obwohl in bezug auf die chemische Reaktion völlig indifferent, die Geschwindigkeit derselben doch verschieden beeinflussen und dies durch Änderung eines der beiden Teilvorgänge und zwar des physikalischen Diffusionsvorganges.

E. Einflufs des Überschusses eines der reagierenden Gase auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Nernstsche Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen läfst wie oben ausgeführt, Übergänge zwischen den beiden Grenzfällen erwarten. Der eine Grenzfall, Verlauf der chemischen Vereinigung gegenüber dem Diffusionsvorgange als praktisch unendlich rasch, verbietet die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, während beim anderen Grenzfall, die Diffusionsgeschwindigkeit sehr grofs gegenüber dem chemischen Vorgange, die Benutzung des Gesetzes als zulässig erscheint. Für jene Reaktionen, bei denen eine Koppelung beider Vorgänge anzunehmen ist, von denen jeder Zeit beansprucht, wird auch eine Beeinflussung des Diffusionsvorganges durch Änderung der Geschwindigkeit des chemischen Vorganges zu erwarten sein. Je rascher die Vereinigung am Katalysator erfolgt, um so schneller wird das maximale Diffusionsgefälle zwischen der äufseren Grenzschicht und der Grenzfläsche zwischen Gashaut und Katalysatoroberfläche hergestellt werden. Da nun die Diffusionsgeschwindigkeit naturgemäfs vom Diffusionsgefälle beeinflufst wird, mufs, da die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion dieses regelt, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion auch von der Geschwindigkeit des schneller verlaufenden chemischen Vorgange beeinflufst werden. Dafs diese Betrachtung auf vorliegenden Fall anwendbar ist, zeigt die Diskussion der in den Versuchen 1 und 2 der Tabelle VI erhaltenen Resultate.

(S. Tabelle VI, S. 297.)

Wäre der Diffusionsvorgang der allein mafsgebende gewesen, so müfste bei Zumischung eines der beiden reagierenden Gase ein Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit konstatiert werden, da sie wie andere verdünnende Gase wirken müfsten und bei diesen die verzögernde Beeinflussung der Geschwindigkeit konstatiert wurde. Es zeigt sich indefs aus dem Vergleiche der bei Versuch 1 u. 2 der Tab. VI erhaltenen Kontraktionen mit den bei Messung der Geschwindigkeit

Tabelle VI.

Schwefeldampf, $t = 440^\circ$, gekörnter Katalyt.

Versuch 1.

Schweflige Säure im Überschufs, $SO_2 = 70.93\,\%$, $O_2 = 21.51\,\%$, $N_2 = 7.56\,\%$. Dem stöchiometrischen Gemisch entsprechen, $SO_2 = 43.02\,\%$, $O_2 = 21.51\,\%$. Gesamtpartialdruck der $SO_2 = 487.3$ mm. Partialdruck der SO_2 im stöchiometrischen Gemisch $= 295.6$ mm.

t in Minuten	Kontraktionen in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
5	**65**	**44.0**
15	**108**	**73.1**
30	**130**	**88.0**
45	**138**	**93.4**
60	**144**	**97.4**
90	**150**	**101.1**

Versuch 2.

Sauerstoff im Überschufs. $SO_2 = 30.06\,\%$, $O_2 = 61.20\,\%$, $N_2 = 8.74\,\%$. Dem stöchiometrischen Gemische entsprechen. $SO_2 = 30.06\,\%$, $O_2 = 15.03\,\%$. Partialdruck der $SO_2 = 205.3$ mm.

t in Minuten	Kontraktionen in mm Hg-Säule	Gebildetes SO_3 in %
5	48	47.9
15	72	71.8
30	86	85.7
45	92	91.7
60	98	97.7

beim hochprozentigen stöchiometrischen erhaltenenen (Versuch 1, Tab. II S. 286), dafs im ersteren Falle die erhaltenen Kontraktionen wesentlich gröfsere sind, d. h. dafs durch Zumischung eines der beiden reagierenden Gase eine im Sinne der chemischen Reaktionskinetik zu erwartende Reaktionsbeschleunigung auftritt.

Der Vergleich der bei Versuch 1 und 2 erhaltenen Kontraktionen zeigt, dafs die bei SO_2-Überschufs resultierenden gröfser sind als bei O_2-Überschufs. Die Forderung der Reaktionskinetik erscheint auch hier qualitativ bestätigt, da nach Annahme einer Reaktion 3. Ordnung die Beeinflussung der Geschwindigkeit mit der 2. Potenz der Schwefeldioxydkonzentration und nur mit der 1. Potenz der

Sauerstoffkonzentration erfolgt. Tatsächlich sind die Versuch 2 erhaltenen Kontraktionen kleiner als bei Versuch I, während die relativen Geschwindigkeiten in beiden Fällen fast die gleichen sind, wie aus den in gleichen Zeiten gebildeten Mengen Schwefelsäureanhydrid in Prozenten ausgedrückt zu ersehen ist.

Eine Zusammenstellung der in vorliegender Arbeit erhaltenen Resultate ergibt folgendes:

1. Bei den zur Verwendung gelangten Temperaturen von 300 bis 500° wird durch Schwefelsäureanhydrid das Glas angegriffen.

2. Die Beobachtung von Lunge und Reinhardt, dafs das Arsensäureanhydrid ein dem Eisenoxyd an die Seite zu stellender Katalysator sein könnte, ist bestätigt worden. Seine katalytische Kraft nimmt anfänglich ab und erlangt nach einiger Zeit einen konstanten Wert.

3. Als günstigster Gehalt der Gase an Wasser wurde der Feuchtigkeitsgrad konstatiert, der nach dem Trocknen der Gase mit konzentrierter Schwefelsäure resultiert. Die Trocknung mit Phosphorpentoxyd vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit und zwar um so mehr, je länger das Gas getrocknet wird. Ein Mehrgehalt der reagierenden Gase an Wasser als dem Trocknungsgrade mit konzentrierter Schwefelsäure entspricht, wirkt sehr schädlich und beeinflufst die Reaktionsgeschwindigkeit ungünstiger als langdauerndes Trocknen mit Phosphorpentoxyd.

4. Der Gesamtvorgang der Reaktion läfst sich im Sinne der Nernst-Brunnerschen Theorie in zwei Teilvorgänge, einem physikalischen Diffussionsvorgang und einem chemischen Vereinigungsvorgang, zerlegen.

5. Die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten ergibt in den untersuchten Temperaturgrenzen von 310—510° für je 10° Temperatursteigerung die Werte 1.4—1.1, wodurch als langsamer verlaufender Teilvorgang der Diffussionsvorgang erscheint.

6. Schwefelsäureanhydrid übt einen stark hemmenden Einflufs auf die Geschwindigkeit aus, der durch Beeinflussung des Diffusionsvorganges infolge seiner höheren Dichte und Beteiligung an der Bildung der Gashaut wegen seiner leichten Kondensierbarkeit zu erklären ist. In gleichem Sinne erweist sich Kohlensäure als reaktionshemmend.

7. Zumischung von überschüssigem Schwefeldioxyd oder Sauerstoff ergeben eine Steigerung der Geschwindigkeit gegenüber dem hochprozentigen stöchiometrischen Gemisch.

Die im Sinne der Hypothese von GULDBERG und WAAGE geforderte Erhöhung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit übt auch einen Einfluſs auf die Geschwindigkeit des gekoppelten Diffusionsvorganges aus.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. LUNGE, auf dessen Anregung vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, spreche ich für seine wertvollen Ratschläge und das Interesse, das er ihr entgegengebracht hat, meinen wärmsten Dank aus.

Zürich, Technisch-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1905.

Zur Kenntnis der Flufssäure.[1]

I. Teil.

Von

ERNST DEUSSEN.

Mit 2 Figuren im Text.

Auf verschiedenen Gebieten der Industrie wird die Flufssäure mit gutem Erfolge jetzt angewendet. Ihre Vorzüge sind im Vergleich zu den in Betracht kommenden Säuren vielfach derart, dafs trotz mannigfacher Nachteile, die der Gebrauch der Flufssäure z. B. hinsichtlich der Gefährdung der menschlichen Gesundheit nach sich ziehen kann, diese Säure dennoch ihren Platz immer noch behauptet.

Im folgenden will ich in gedrängter Kürze anführen, auf welchen Gebieten der Industrie die Flufssäure angewendet wird.

In Eisengiefsereien (Amerika) werden Eisengegenstände von Sand, Rost, Hammerschlag mit verdünnter Flufssäure gereinigt, da sie es schneller und glatter als alle anderen Säuren bewirkt.

In der Seidenfärberei benutzt man mit grofsem Vorteil die Flufssäure, um zu hoch beschwerter Seide die vom Lieferanten gewünschte Beschaffenheit zu verleihen.

Eine äufserst wichtige Rolle spielt ferner die Flufssäure in der Spiritus- und Prefshefefabrikation. Durch die Arbeiten von EFFRONT sind die stark antiseptischen Eigenschaften der Flufssäure und der Fluoride bekannt geworden.

---

[1] Nach der Habilitationsschrift („Zur Kenntnis der Flufssäure, Leipzig 1905) des Verf. von diesem für die *Z. anorg. Chem.* bearbeitet.

[2] Nach Angaben von STAHL, *Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 225.

[3] Zum besseren Verständnis des Gesagten möchte ich zufügen, dafs es allgemein üblich ist, Seide durch bestimmte Zusätze wie Chlorzinn, Natriumphosphat, Wasserglas künstlich zu beschweren, da sie nach Gewicht verkauft wird.

Ein Zusatz von Flufssäure oder Fluorammon zu den Maischen m Brennereibetriebe unterdrückt die Entwicklung von gewissen Mikro- ›rganismen so energisch, dafs sich Milchsäure, Buttersäure und noch .ndere schädliche oder unerwünschte Säuren gar nicht bilden können. Als ein grofser Fortschritt ist es zu bezeichnen, dafs es später ĽFFRONT glückte, jede beliebige Heferasse mit der Zeit und lang- am an höhere Flufssäuregaben zu gewöhnen. Dadurch erreichte er, lafs eine an Flufssäure „akklimatisierte“ Hefe beim Aussäen in ›ine ebenfalls mit Flufssäure versetzte Maische eine genügend ıtarke Gärkraft zeigte, während früher eine an die Säure nicht ge- wöhnte Hefe störende Gärungsverzögerungen hervorrief. Auch zeigte ›s sich überall, dafs Geruch und Geschmack des nach diesem Ver- fahren gewonnenen Alkohols aufserordentlich zunahm, was bei An- wendung anderer Antiseptika wie Sulfitverbindungen durchaus nicht der Fall war.

In den letzten Jahren ist ferner von F. VERBIESE[1] der Vorschlag gemacht worden, die Flufssäure zur Vermeidung von Zuckerverlusten durch Buttersäurefermente in die Zuckerfabrikation einzuführen. Im Verlaufe meiner Arbeit wird man sich ein Urteil bilden können, ob dieses Flufssäureverfahren eine Verbesserung und einen Fortschritt bedeutet oder nicht.

Bei den verschiedensten Verwendungsweisen der Flufssäure werden des öfteren ihre physiologischen Wirkungen auf den menschlichen Organismus beobachtet werden können. Wer mit dieser Säure sich zu befassen hat, kennt auch die äufserst schmerzhaften Eiterwunden, die sich sehr leicht bilden. Die physiologischen Verhältnisse sind übrigens so wenig ergründet, wie mir von berufenen Seiten versichert wurde, dafs es wert erscheint, dieselben zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung zu machen.

Obwohl OSTWALD bereits in den 80er Jahren die elektrische Leitfähigkeit der Flufssäure untersuchte und fand, dafs sie eine schwache Säure darstelle, so findet man dennoch in der neueren technischen Literatur die Flufssäure noch vielfach als starke Säure bezeichnet.

F. WINTELER[2] macht z. B. die Bemerkung, dafs die Flufssäure zu unseren stärksten Säuren zu rechnen ist. Aus der Arbeit von

---

[1] *Bull. de l'assoc. des Chim.* **1899**, 309. *Z. Ver. f. Rübenzuckerind.* **1900**, **65**; cf. *Chem. Centrbl.* **1900** I, 632.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* **1902**, 33.

A. JAEGER über die Löslichkeit von Fluoriden[1] scheint hervorzugehen, dafs die Flufssäure trotz schwacher Dissoziation den übrigen Halogenwasserstoffsäuren an Wirksamkeit viel nähersteht als z. B. der ganz schwach dissoziierten Essigsäure. Zu diesem Ergebnisse gelangte JAEGER, als er die Löslichkeit verschiedener Metalloxyde in Flufssäurelösungen untersuchte. Nach der Fassung, die er seinen Worten gibt, könnte man annehmen, die von ihm gefundene Tatsache stünde mit der Dissoziationstheorie im Widerspruche. Da die Wirksamkeit einer Säure von ihrem Dissoziationsgrade abhängt, so können wir auf Grund dieser Theorie eine anerkannt schwache dissoziierte Säure nicht ohne weiteres in die Nähe stark dissoziierter Säuren stellen. Man würde ja dann in denselben Fehler verfallen, den man früher, als die Dissoziationstheorie noch nicht bekannt war, begangen hat dadurch, dafs man behauptete, die Stärke einer Säure hänge von der Gröfse der Wärmetönung ab. Danach wäre freilich die Flufssäure, die eine um vieles gröfsere Wärmetönung besitzt als z. B. die Salzsäure, zu den allerstärksten Säuren zu rechnen. Dafs in unserer chemischen Literatur sich derart widersprechende Angaben Platz greifen konnten, rührt meines Erachtens nach davon her, dafs eine vollständige experimentelle Prüfung der Wirksamkeit des H-Ions der Flufssäure bis jetzt fehlte. Ist diese erst einmal sicher festgestellt, so werden die oben erwähnten Widersprüche verschwinden.

Diese Überlegungen bildeten die Veranlassung zur vorstehenden Arbeit.

Um die Wirksamkeit des H-Ions einer Säure experimentell zu prüfen, sind, abgesehen von Leitfähigkeitsmessungen, zwei Methoden die bekanntesten: die der Inversion von Rohrzucker und die der katalytischen Zersetzung von Estern.

Da zur Durchführung der zweiten Methode voraussichtlich nur Platinflaschen zur Verwendung gelangen konnten und da ferner die Genauigkeit der Titration mit Flufssäure mir zweifelhaft erschien, so lenkte ich mein Augenmerk auf die Inversionsmethode. Beanspruchte sie ja doch nach den eingangs gemachten Angaben nicht blofs rein wissenschaftliches, sondern auch praktisches Interesse. Soll die Flufssäure in der Zuckerfabrikation zur Bekämpfung der schädlichen Buttersäurefermente verwendet werden, so mufs der

[1] Über die Löslichkeit von Fluoriden, *Z. anorg. Chem.* **27**, 33; cf. Inaug.-Diss. Breslau, 1901, 21.

Technik eine wissenschaftliche experimentelle Klärung der Inversionsgeschwindigkeit der Säure willkommen sein.

In der Technik selbst wird eine chemisch völlig reine Flufssäure kaum Anwendung finden. Seit den letzten Jahren wird durch geeignete Herstellungsweise eine ziemlich reine Säure in den Handel gebracht, die für die Bedürfnisse der Praxis als genügend frei von Verunreinigungen bezeichnet werden kann. Die bekannteste Verunreinigung ist die durch Schwefelsäure und Kieselsäure bezw. Kieselfluorwasserstoffsäure. Denn sie sind es vor allem, die im technischen Grofsbetriebe durch Rektifikation der Säure kaum vollständig entfernt werden können. Auch ist die chemisch qualitative und quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und der Kieselsäure in Flufssäure nicht genau festgelegt.

Meine Aufgabe mufste sonach zuerst darin bestehen, eine chemisch durchaus reine Säure herzustellen und mit dieser die beabsichtigten Inversionsversuche zu machen, um dann daran anschliefsend eine mit Schwefelsäure oder Kieselsäure absichtlich verunreinigte Säure zu untersuchen.

Darstellungsweise der von mir bei den folgenden Untersuchungen benutzten reinen Flufssäure.

Jaeger sowohl wie Fox[1], der die Ostwaldschen Leitfähigkeitsmessungen nachprüfte, geben in ihren diesbezüglichen Arbeiten nur an, dafs sie eine chemisch reine Flufssäure verwendeten. Der erstere rektifizierte dieselbe vor Beginn seiner eigentlichen Untersuchungen durch Destillation. Die blofse Angabe, eine reine Säure verwendet zu haben, würde bei Säuren wie HCl, HBr u. u. m. nichts Auffallendes an sich haben, denn die Kriterien der Reinheit dieser Säuren sind leicht festzustellen, bei der Flufssäure hingegen, deren genaue chemische Prüfung auf völlige Reinheit doch wohl auf Schwierigkeiten stofsen würde, wäre eine Bemerkung, auf welche Weise man sich der Reinheit vergewisserte, wünschenswert gewesen. Beim Arbeiten mit Flufssäure auf physikalisch-chemischem Gebiete werden sich naturgemäfs immer mehr Fehlerquellen einstellen, als es bei Benutzung von Säuren der Fall ist, die in Flaschen aus Glas ohne Bedenken untersucht werden können. Denn die Flufssäure kann ja nicht blofs kleine schwer nachweisbare Mengen

---

[1] Abegg, Fox u. Herz, *Z. anorg. Chem.* **35**, 135.

H_2SO_4 oder SiO_2 enthalten, sondern wird auch in konzentrierter Form organische Substanzen aus den Guttaperchaflaschen herauslösen. War nun gar die Guttapercha eisenhaltig, wie es uns Beobachtungen aus der Praxis zeigten, so wird die in einer solchen Flasche aufbewahrte Flufssäure ohne Zweifel Eisen enthalten. Alle diese Verunreinigungen werden bei physikalisch-chemischen Untersuchungen den Grund zu kleinen Fehlerquellen legen müssen. Es ist daher meines Erachtens nach erforderlich, bei Angaben bezüglich der Reinheit von Flufssäurelösungen auch die Größe des Verdampfungsrückstandes zu vermerken. eine Forderung, der bis jetzt nicht genügend Beobachtung geschenkt worden ist.

Durch diese Überlegungen geleitet, stellte ich die Flufssäure mit Berücksichtigung aller Vorsichtsmafsregeln selbst dar. Ich löste in einer Platinschale reines saures Kaliumfluorid in Wasser und filtrierte unter Benutzung eines Guttaperchatrichters durch ein aschefreies Papierfilter. Die Lösung engte ich in der Platinschale auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation ein und prefste nach dem Erkalten die Kristallmasse zwischen Fliefspapier ab. Das trockene Salz wurde in einer Platinretorte, die ein Fassungsvermögen von 100 cm^3 hatte, erhitzt. Das sich entwickelnde HF-Gas wurde in eine mit destilliertem Wasser gefüllte Platinschale geleitet. Hierbei wird selbstverständlich noch etwas Kaliumfluorid mitgerissen. Ein vorsichtiges Rektifizieren der gewonnenen Säure aus der Platinretorte ist unbedingt erforderlich. Wenn man die ersten und letzten Anteile des Destillats verwirft, so erhält man eine Säure, deren Verdampfungsrückstand praktisch gleich Null ist. Da mein Vorrat an gebrauchsfertiger, gewöhnlich 2 % Flufssäure, nie mehr als 150—180 g betrug, so wurde ich dadurch gezwungen, des öfteren Säure frisch zu destillieren; ich erreichte dadurch aber, dafs die Reinheit derselben bei der kurzen Aufbewahrung in der Guttaperchaflasche kaum beeinträchtigt wurde. Ich prüfte dies durch Feststellung des Verdampfungsrückstandes von 10 g Säure. Derselbe war immer praktisch gleich Null. Durch diese Art der Darstellung und der Prüfung der Flufssäure hatte ich die denkbar größte Garantie, eine wirklich reine Säure bei meinen Arbeiten zu besitzen.

Gehaltsbestimmung der Flufssäurelösungen.

Den Gehalt bestimmte ich titrimetrisch mit Barytlösung, als Indikator diente mir Phenolphtalein. Nach Angaben von F. Win-

TELER[1] soll sich die Flufssäure sehr wohl in der Kälte mit Phenolphtalein als Indikator titrieren lassen, nur mufs völlig karbonatfreie Lauge genommen werden. Zur Vorsicht prüfte ich die Angaben WINTELERS noch. Ich kristallisierte reines saures Kaliumfluorid aus Wasser um (natürlich unter Benutzung von einer Platinschale!), prefste es zwischen Fliefspapier und beliefs es längere Zeit wie gewöhnlich im Exsikkator. Darauf wog ich eine bestimmte Menge dieses Salzes genau ab und titrierte den Gehalt an freier Säure mit Barytwasser so, wie es WINTELER angibt.

Im folgenden führe ich aus meinem Beobachtungsmateriale zwei Titrationen an.

Nr. 1.

0.1120 g KFFH gebrauchten 12.80 cm³ Barytwasser.

Nr. 2.

0.0805 g KFFH gebrauchten 9.24 cm³ Barytwasser.

12.80 cm³ Barytlösung entsprachen 0.11187 g KFFH
(0.00013 „ zu wenig gefunden)
9.24 „ „ „ 0.08066 „ KFFH
(0.00016 „ zu viel gefunden).

Die Angaben WINTELERS finden also hierdurch eine willkommene Bestätigung.

Die Gehaltsbestimmung meiner Flufssäurelösungen war in der Form, wie ich sie vornahm, etwas umständlich. Da mein Vorrat an gebrauchsfertiger Flufssäure, wie erwähnt, nie mehr als ungefähr 150—180 g betrug, so mufste ich des öfteren destillieren, mit Wasser verdünnen, um auf den gewünschten Gehalt einzustellen. Die zu den Titrationen nötige Menge Säure pipettierte ich nicht ab, wie es sonst üblich ist, sondern wog unter Zuhilfenahme einer gewachsten Pipette auf einer ziemlich genauen Wage 1 g ab.[2] Bei der endgültigen Einstellung auf Normal berücksichtigte ich die Dichte der geforderten Säurelösung und benutzte als Gewicht das, welches 1 ccm Säure entsprach. Um sicher zu sein, eine Flufssäure von genauem Gehalte zu haben, halte ich es bei meiner Art der Bestimmung für erforderlich, aus drei Titrationswerten, die

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 1902, 33.

[2] Nach Angaben von F. WINTELER (l. c.) ist spez. Gew. einer reinen 2%igen Flufssäure bei 20° C. 1.007.

um 0.03—0.05 cm^3 untereinander differieren, das Mittel zu nehmen und dieses als maſsgebend anzusehen. Die Titrationen selbst führte ich in Bechergläsern aus, die innen mit einer Mischung von annähernd gleichen Teilen gelbem Wachs und festem Paraffin überzogen waren. Eine derartige Mischung hielt ich immer vorrätig. Wenn man nach dem Auskleiden der Innenwandungen des Becherglases mit Wachs-Paraffin das noch warme Gefäſs umgekehrt in das flüssige Gemisch kurz eintaucht, so hat man einen Überzug, der für viele Titrationen Stand hält. Das verwendete Wasser besaſs die Leitfähigkeit $\varkappa_{25^0} = 3.10^{-6}$.

Bestimmung der Inversion des Rohrzuckers durch Fluſssäure.

Man kann die Inversionsgeschwindigkeit der Fluſssäure in der Art bestimmen, daſs man entweder eine herausgenommene Probe der Reaktionsflüssigkeit neutralisiert und diese dann im Polarisationsapparate auf ihre Drehung untersucht oder die Glasteile des Polarisationsrohres vor den Angriffen der Fluſssäure durch einen dichten Überzug schützt.

I. Inversion des Rohrzuckers durch Fluſssäure mittels der Neutralisationsmethode.

Zur Ausführung dieser Methode muſste ein geeignetes Neutralisationsmittel ausfindig gemacht werden.

Ein brauchbares Neutralisationsmittel war schwach erhitztes Natriumbikarbonat, also wasserfreie Soda. Hierbei blieb freilich das gebildete Natriumfluorid in Lösung, muſste also auf die Gröſse des Polarisationswinkels einen Einfluſs ausüben. Ich fand durch besonders angestellte Versuche (das Nähere findet man in meiner Habilitationsschrift), daſs die Gegenwart von Natriumfluorid (oder Kaliumfluorid) in der Polarisationsflüssigkeit keinen wesentlichen Einfluſs bei der Berechnung der Inversionskonstante ausüben konnte.

Ich benutzte bei allen in dieser Arbeit angegebenen Versuchen als konstantes Bad einen mäſsig groſsen Thermostaten, dessen Temperatur durch ein Rührwerk und einen Thermoregulator mit Quecksilber-Toluolfüllung auf 0.1° genau innegehalten wurde. Der Rührer mit Glasflügeln wurde durch einen groſsen Heinrichschen Heiſsluftmotor in gleichmäſsiger und sicherer Bewegung gehalten. Einen zweiten etwas gröſseren Thermostaten stellte ich in die Nähe des ersten, dessen Wasser dazu diente, bei den polarimetrischen

Messungen den Kühlmantel des Polarisationsrohres auf gleichbleibender Temperatur zu erhalten.

Die Flaschen zur Aufnahme der Reaktionsflüssigkeit waren aus reiner Guttapercha[1] hergestellt und hatten ein Fassungsvermögen von 60—70 cm^3. Sie wurden, bevor ich sie für die Inversionsversuche benutzte, alle einer sorgfältigen Reinigung durch folgeweises kurzes Waschen mit HCl-haltigem, mit alkohol- und mit ätherhaltigem Wasser unterworfen. Nach 12 stündigem Wässern wurden sie mit destilliertem Wasser ausgespült und durch einen Luftstrom getrocknet. Fliefspapier zum Trocknen zu nehmen ist nicht angebracht, da an den Innenwandungen leicht Papierfasern hängen bleiben. Hatte ich eine derartig getrocknete Flasche zu einem Inversionsversuche benutzt, so wurde sie jedesmal mindestens 12 Stunden lang gewässert, mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Um das Trocknen zu beschleunigen, kann man auch die Flaschen mit einigen wenigen Kubikzentimetern absoluten Alkohols ausschwenken und diesen dann durch einen Luftstrom entfernen.

Zur Aufnahme der Guttaperchaflaschen im Thermostaten beschwerte ich sie durch Bleirohre, die in passender Weise angebracht waren.

Die Versuche wurden, wie folgt, ausgeführt.

In das Reaktionsgefäfs gab ich gleiche Volummengen (20 bis 25 cm^3) genau titrierter Flufssäure- und Rohrzuckerlösung. Zum Abmessen benutzte ich immer ein und dieselbe Pipette, innen sorgsam mit reinem Bienenwachs ausgekleidet, aufsen jedoch nur so weit, als die Pipette in die Flüssigkeit hineinragte. Das Trocknen der Pipetten nahm ich nach dem Ausspülen derselben mit Wasser durch absoluten Alkohol vor. Zum Aufsaugen der HF-Lösungen diente mir ein Gummischlauch, an welchen eine gerade Trockenröhre, mit Natronkalk gefüllt, angeschlossen war.

Bevor ich die erste Bestimmung ausführte, wartete ich je nach den Umständen $^1/_2$—1 Stunde. Nach dieser Zeit pipettierte ich in ein kleines enges Becherglas mit dem Wachs-Paraffinüberzuge eine bestimmte Menge der Reaktionsflüssigkeit und zwar 1—2 cm^3 mehr, als zum völligen Anfüllen des Polarisationsrohres nötig war. Ohne Verzug gab ich etwas feingepulverte Soda (wie erwähnt aus Natriumbikarbonat hergestellt) hinzu und notierte die in diesem Augenblicke

[1] Lieferant: C. Katzenstein, Leipzig, Grimmaische Strafse.

abgelesene Zeit als Ausgangspunkt der Bestimmung. Durch den Zusatz von wenig Soda bildete sich NaFFH. Aus den später angegebenen Versuchsreihen über die Inversionsgeschwindigkeit von KFFH ersieht man, dafs durch die Gegenwart von saurem Fluorid die Inversion sofort auf ein Minimum heruntergedrückt werden mufs. Ich fügte nun unter Umschwenken des Becherglases weitere Mengen Soda hinzu, bis die Kohlensäureentwicklung fast ganz aufgehört hatte. Nun mufste der Zusatz vorsichtig und unter jedesmaligem Prüfen mit rotem und blauem Lackmuspapier erfolgen. Die Neutralisation betrachtete ich als beendet, wenn rotes Lackmuspapier schwach blau gefärbt wurde.

War die NaF-haltige Zuckerlösung völlig klar, so konnte sie ohne weiteres zur Polarisation Verwendung finden. Andernfalls filtrierte ich (und dies war das Gewöhnlichere) die Lösung durch ein ganz kleines Filter in ein Reagensglas, das dann leicht verschlossen mit einem Korkstopfen in den Thermostaten hineingehängt wurde. Aus dem zweiten gröfseren Thermostaten liefs ich nun durch den Kühler des Polarisationsrohres Wasser hindurchlaufen, brachte nach angemessener Zeit den Inhalt des Reagensglases in das Beobachtungsrohr und machte unter Benutzung der bekannten Beckmannschen Spektrallampe[1] mehrere Ablesungen, aus welchen ich den Mittelwert zog. Nach einer bestimmten Zeit wurde eine frische Probe dem Reaktionsgefäfse entnommen und in gleicher Weise mit Soda behandelt und so fort, bis die Untersuchungsflüssigkeit verbraucht war.

Aus praktischen Gründen wartete ich die völlige Inversion des Rohrzuckers nicht ab, sondern bestimmte jedesmal, wenn ich eine frische Zuckerlösung verwendete, die Enddrehung in einer besonderen Probe. Zu diesem Zwecke versetzte ich genau 20 cm³ der zur Verwendung gelangten Zuckerlösung in einer graduierten Röhre mit drei Tropfen konzentrierter Salzsäure und invertierte auf dem Wasserbade bei ungefähr 90° C. Nach dem Erkalten wurde genau bis auf 40 cm³ mit Wasser aufgefüllt und die Drehung dieser Invertlösung unverzüglich bestimmt.

Zur Berechnung der Inversionskonstante benutzte ich die folgende Formel (vgl. Ostwald-Luthers Hand- und Hilfsbuch f. phys.-chem. Messungen):

$$\frac{2(w_m - w_n)}{[(w_m - W) + (w_n - W)](t_n - t_m)} = k$$

[1] E. Beckmann, *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 655.

w = Ablesungswinkel in Graden,
W = Winkel nach völliger Inversion,
t = Zeit von zwei aufeinander folgenden Bestimmungen.

Der einfacheren Schreibweise wegen führte ich statt der Konstanten k die mit 10000 multiplizierte Gröfse K ein.

Da die bei den Inversionsversuchen angewandte Flufssäure durch das gleiche Volumen Zuckerlösung um die Hälfte verdünnt wurde, so gebe ich aufserdem noch eine zweite Gröfse C an, die durch Umrechnung des Wertes von K auf $\frac{n}{1}$ HF entsteht.

In allen folgenden Tabellen führe ich, wenn nichts anderes vermerkt wird, nur die Konzentrationsverhältnisse von Flufssäure und Rohrzucker an, so wie sie in der untersuchten Reaktionsflüssigkeit existierten.

Es wurden regelmäfsig zwei Parallelversuche angestellt.

Tabellen.

In den nachstehenden Tabellen bedeutet t die Zeit der einzelnen Probeentnahmen, in Minuten ausgedrückt, w den Ablesungswinkel. K und C die oben auseinandergesetzten Gröfsen. Die Temperatur des Thermostaten betrug 25° C.

Einwirkung von 0.274 n. HF auf 25%ige Zuckerlösung[1]

$K = 1.60$ und $C = 5.84$.

Einwirkung von 0.274 n. HF auf 20%ige Zuckerlösung[1]

$K = 1.57$ und $C = 5.73$.

Einwirkung von 0.500 n HF auf 25%ige Zuckerlösung.

t	w	K	t	w	K
Anfang	16.12	—	Anfang	16.05	—
804	11.76	2.88	792	11.80	2.85
1036	10.70	2.83	1022	10.73	2.88
2239	6.10	2.88	2228	6.14	2.85
2932	4.10	2.88	—	—	—
3718	2.29	2.83	—	—	—
∞	−4.90	—	—	—	—
		2.86			2.86

$K = 2.86$ und $C = 5.72$.

[1] Das hierzu gehörige Beobachtungsmaterial findet man in meiner Habilitationsschrift.

Einwirkung von 0.500 *n* HF auf 10%ige Zuckerlösung.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	5.83	—	Anfang	5.80	—
133	5.57	2.64	132	5.54	2.63
948	4.15	2.65	956	4.11	2.66
1423	3.45	2.66	1425	3.42	2.66
2401	2.27	2.64	2395	2.27	2.61
∞	−1.72	—	—	—	—
		2.65			2.64

$K = 2.645$ und $C = 5.29$.

Beim Vergleiche aller gegebenen Tabellen sieht man zunächst, daſs die Inversionsgeschwindigkeit der Fluſssäure bei abnehmendem Zuckergehalte nur um ein geringes kleiner wird. C ist bei Anwendung einer 20%igen Zuckerlösung und einer gleichbleibenden Säurekonzentration nur um 0.11 Einheiten kleiner als bei Benutzung einer 25%igen Zuckerlösung. Beträgt der Unterschied im Zuckergehalte 15%, so sinkt C um 0.43. Die Fluſssäure ähnelt hierin in ihrem Verhalten der Salzsäure. Jedoch bezüglich der Gröſse beider Konstanten ist ein groſser Unterschied vorhanden. Die Konzentrationsverhältnisse der Tabelle S. 309 aber sind denen angepaſst, die Ostwald in seinen klassischen Arbeiten über die Inversion des Rohrzuckers angegeben hat.[1] Nach der von mir benutzten Formel fallen die Konstanten etwas gröſser aus als nach der allgemein üblichen $c = \lg \frac{b}{b-x} / a\,t$. Nach dieser Formel fand Ostwald unter den gleichen Bedingungen bekanntlich $C = 43.74$. Wenn man die von mir erhaltenen Inversionskonstante $C = 5.72$ (S. 309) darnach umrechnet, so ergibt sich rund als Wert 2.5, mithin 17 mal kleiner als der für Salzsäure.

Auf Grund dieses Ergebnisses wird die Fluſssäure mit Recht zu den schwachen Säuren gerechnet.

Leitfähigkeit von Fluſssäurelösungen.

Folgende zwei Punkte wären jetzt noch in Betracht zu ziehen: Findet ein Parallelismus zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit in gleicher Weise statt, wie es bereits bei den übrigen

[1] Ostwald, Inversion des Rohrzuckers, *Journ. prakt. Chem.* **29**.

Säuren festgestellt worden ist? Und welcher bekannten Säure ist die Flufssäure an Inversionsgeschwindigkeit annähernd gleich?

Wie eingangs erwähnt, hat OSTWALD bereits die Leitfähigkeit einer nicht ganz reinen Flufssäure untersucht. Da ich die diesbezüglichen Daten später noch anführen mufs, so will ich hier nur seine Schlufsfolgerungen[1] wörtlich wiedergeben. „Während HCl bei der Verdünnung $v = 4$ die Leitfähigkeit 80.9 aufweist, ist die der HF etwa 12 mal geringer. Sie entspricht ungefähr der selenigen Säure und ist noch schwächer als Monochloressigsäure.“ Da die verwendete Säure etwas Kieselflufssäure enthielt, so waren natürlich die Messungen etwas unsicherer als die anderen. „Doch kann“, so fährt er fort, „der mögliche Fehler 3—5 % nicht übersteigen. Insbesondere schreibe ich das schliefsliche auffallend schnelle Anwachsen der Werte der Gegenwart der Kieselflufssäure zu.“

Da nun auf Grund dieser Messungen die Leitfähigkeit der Flufssäure 12 mal, die Inversionsgeschwindigkeit, wie oben angegeben, 17 mal kleiner ist als die der Salzsäure, so ist ein gewisser Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Inversionsgeschwindigkeit wohl erkennbar.

Bei OSTWALDS Leitfähigkeitsmessungen der Flufssäure fehlen die bei einer Verdünnung von 1 und 2 Litern. Gerade diese Konzentration benötigte ich zur Entscheidung der Frage, ob ein genauer Parallelismus besteht. Fox hat, wie schon angegeben[2], OSTWALDS Messungen mit einer reinen Säure nachgeprüft. Doch fehlen auch da die eben genannten Verdünnungen; die Genauigkeit der Zahlen schien mir übrigens etwas zweifelhaft.

Aus allen diesen Gründen entschlofs ich mich zu einer eingehenden und abschliefsenden Nachprüfung der Leitfähigkeitsmessungen an Flufssäure.

Um die Leitfähigkeit von Flufssäurelösungen zu messen, mufs man, wie es OSTWALD bereits getan hat, die Glasteile des Widerstandsgefäfses durch einen Überzug von Paraffin oder besser von gelbem Wachs gegen den Einflufs der Säure schützen. Bei weiteren Versuchen benutzte ich ein derartiges Widerstandsgefäfs. Zur Kontrolle jedoch führte ich auch einige Messungen in einem gleichgeformten Gefäfse aus Guttapercha durch. Ein Unterschied in den Werten ergab sich nicht. Zu den Messungen aber bei 0° C. mufste

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* 32, 303.

[2] ABEGG, FOX u. HERZ, *Z. anorg. Chem.* 35, 135.

ich dieses Guttaperchagefäfs heranziehen. Da ich nämlich die Verdünnungen nicht wie üblich durch Abmessen, sondern durch genaues Abwägen auf einer geeigneten Wage herstellte und infolgedessen das Widerstandsgefäfs jedesmal aus dem Thermostaten, in welchem es während der Dauer der Messungen stand, herausnehmen mufste, so machte sich schon nach der ersten Verdünnung der Übelstand bemerkbar, dafs, veranlafst durch den Temperaturunterschied, sich kleine Luftbläschen zwischen Überzug und Glaswandung bildeten, die leicht eine Verunreinigung der zu untersuchenden Flufssäure durch Bildung von Kieselflufssäure einleiten konnten.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei 25° und 0° ausgeführt. Die Temperatur von 0° erreichte ich annähernd dadurch, dafs ich den Thermostaten mit Eiswasser und kleinen Eisstücken beschickte und das Ganze kräftig durchrühren liefs.

Das zum Verdünnen benutzte Wasser hatte eine Leitfähigkeit von $3.8 \cdot 10^{-6}$ bei 25°. Sie wurde in demselben Gefäfse bestimmt, in dem ich die anderen Messungen vornahm. Ohne Zweifel nimmt das Wasser aus dem Wachsüberzuge oder aus der Guttaperchamasse Spuren von organischer Substanz auf, wodurch die Leitfähigkeit des Wassers etwas zu grofs ausfällt. Übrigens vermag das Wasser von 25° mehr herauszulösen als solches von 0°.

Als Ausgangslösung bei den Messungen diente mir jedesmal eine genau $\frac{n}{1}$ Flufssäure, deren Verdampfungsrückstand gleich null war. Die unten angegebenen Zahlen ($\mu_0{}^0$ und $\mu_{25}{}^0$) sind Mittelwerte aus zwei Versuchsreihen. Da die Temperaturkoeffizienten von Flufssäurelösungen noch nicht bestimmt waren, so gebe ich dieselben

v	μ_{0^0}	μ_{25^0}	$c \cdot 10^8$	μ_{25^0} (Ostwald)
1	18.94	24.46	12.08	—
2	20.42	26.17	11.13	—
4	23.57	29.88	10.73	29.6
8	28.30	36.21	11.15	35.8
16	36.60	46.37	10.69	44.3
32	47.39	60.8	11.32	59.5
64	61.55	80.7	12.47	78.6
128	81.2	106.7	12.56	104.7
256	105.8	140.8	13.26	138
512	135.8	181.5	13.58	177
1024	173	230	13.25	224

hier wieder, berechnet nach der Formel $c = \frac{k_1 - k_0}{k_0 (t_1 - t_0)}$, wo k die spezifische Leitfähigkeit bedeutet.

Zum Vergleiche stelle ich die molekularen Leitfähigkeiten daneben, wie sie von OSTWALD bei 25° für Flufssäure gefunden wurden.

Die Bezeichnungen in vorstehender Tabelle sind ohne weiteres verständlich.

Gesondert von vorstehender Tabelle teile ich die Messungen von Fox mit.

v =	2.51	5.02	10.04	20.08	40.16	—	160.64	—	642.58	1285
μ_{25^0} =	24.8	31.2	38.2	54.3	68	—	120.3	—	189	239

Bildet man die Differenzen (d) der aufeinander folgenden Leitfähigkeitszahlen bei 25°, so erhält man:

d_{Ostwald} =	—	—	6.2	8.5	15.2	19.1	26.1	33.3	39	47
d_{Deussen} =	1.71	3.71	6.33	10.16	14.39	19.89	26.05	34.05	40.75	49
d_{Fox} =	—	—	6.4	7.0	16.1	13.7	—	—	—	50

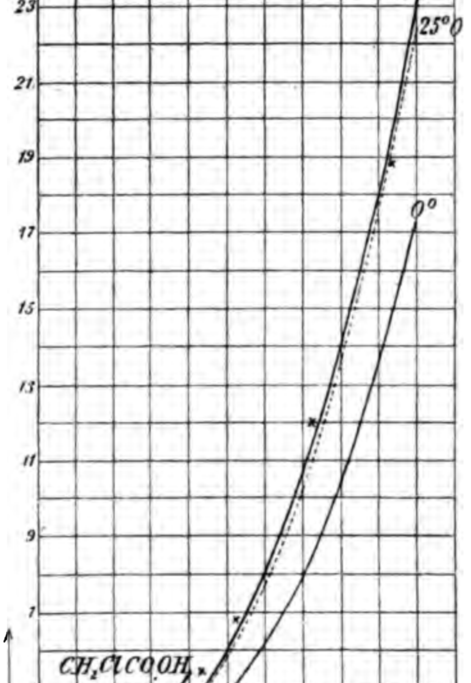
Wie man deutlich sieht, steigen die Zahlen der beiden Reihen (d_{Ostwald} und d_{Deussen}) gleichmäfsig an, die der dritten (d_{Fox}) aber unregelmäfsig. Ein störender Einflufs bei den Messungen von Fox ist unverkennbar. Noch deutlicher wird dieser im beifolgenden Kurvenbilde, wo auf der Abszisse die Verdünnungen v und auf der Ordinate die Leitfähigkeitszahlen μ bei 0° und 25°, multipliziert mit 10^{-1} eingezeichnet sind. Die Foxschen Werte sind nur durch Kreuze (×) wiedergegeben.

Die Kurven von OSTWALD und von mir nehmen einen ganz analogen und regelmäfsigen Verlauf, die Foxsche würde, wenn man sie zeichnen wollte, Knickungen aufweisen. Aus diesem Grunde werde ich sein Beobachtungsmaterial bei der folgenden Diskussion ausschalten.

Die Kurvenlinie von 0° geht fast genau parallel mit der von 25°. Der Abstand beider vergröfsert sich bei zunehmender Verdünnung in geringem Mafse, d. h. die Dissoziation der Flufssäure wird bei zunehmender Temperatur und Verdünnung um ein weniges beschleunigt.

Ferner sieht man, dafs die Temperaturkoeffizienten bei steigender Verdünnung zunächst etwas fallen und dann allmählich wieder etwas zunehmen, um schliefslich bei $v = 256$, $v = 512$ und $v =$

1024 Werte zu erreichen, die gröfser sind als der Anfangswert 12.08. Diese Erscheinung des Ab- und Zunehmens der Temperaturkoeffizienten ist auch bei anderen Säuren beobachtet worden. Die Zahlen bewegen sich innerhalb der üblichen Werte 10.69 bis 13.58 (vergl. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen S. 118).



Molekulare Leitfähigkeit.

Mehr Interesse schien mir die Berechnung des Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ und insbesondere die der Dissoziationskonstante K aus den oben angegebenen molekularen Leitfähigkeitswerten bei 25° zu beanspruchen.

Die Konstante K ist ja für viele Säure u. a. m. berechnet worden; es haben sich hierbei Gesetzmäfsigkeiten für stark und schwach dissoziierte, für ein- und zweibasische Säuren ergeben.

Den Wert für μ_∞ fand ich folgendermafsen.[1] Nach WALDEN[2] ist von Natriumfluorid $\mu_{v=1024} = 97.36$. Hiervon zog ich die Leitfähigkeit des Na-Ions 51 (bei 25°) ab und addierte die des H-Ions 347. Es ist dann $\mu_{\infty\,HF} = 393.4$.

Bei der Berechnung der Dissoziationskonstante K benutzte ich nicht blofs die bekannte Formel: $K_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$, sondern vergleichsweise auch die von RUDOLPHI:[3] $K_2 =$

[1] Vgl. OSTWALD-LUTHER, Hand- u. Hilfsbuch usw. S. 415.

[2] WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 2.

[3] RUDOLPHI, *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 385.

$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha \sqrt{v}}$ und die von VAN'T HOFF:[1] $K_3 = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 v}$ aufgestellte.

Im folgenden sind die diesbezüglichen Werte von α, K_I, K_{II} und K_{III} bei 25° wiedergegeben.

v	α	$10^2 \cdot K_I$	$10^2 \cdot K_{II}$	$10^3 \cdot K_{III}$
1	0.062	0.410	0.410	0.271
2	0.067	0.241	0.340	0.173
4	0.076	0.156	0.313	0.129
8	0.092	0.117	0.330	0.118
16	0.118	0.0987	0.395	0.132
32	0.155	0.0888	0.503	0.163
64	0.205	0.0826	0.661	0.213
128	0.27	0.0780	0.883	0.289
256	0.36	0.0791	1.266	0.445
512	0.46	0.0765	1.732	0.652
1024	0.58	0,0782	2.502	1.08

Was zunächst die Werte α anbetrifft, so sieht man, daſs der Dissoziationsgrad mit steigender Verdünnung zunimmt. Bei einer Verdünnung von 1 Mol HF in 1000 l ist die Säure erst zur Hälfte dissoziiert.

Die folgenden Kolumnen unter K_I, K_{II} und K_{III} zeigen, daſs die Werte für K keine Konstanz aufweisen; die VAN'T HOFFsche Formel (K_{III}) scheint hier zur Berechnung am wenigsten geeignet zu sein, besser dagegen die OSTWALDsche und RUDOLPHIsche. K_I nimmt von $v = 1$ bis $v = 16$ ab, um von hier an eine recht befriedigende Konstanz zu zeigen, während K_{II} bei den stärkeren Konzentrationen eine leidliche Konstanz aufweist, um dann von $v = 32$ an anzusteigen. Die Werte von K_I wiederum haben im groſsen und ganzen eine viel gröſsere Übereinstimmung untereinander als die von K_{II}, so daſs ich K_I als maſsgebend den nachstehenden Betrachtungen zugrunde legen möchte.

OSTWALD gibt in seinem „Grundriſs der allgemeinen Chemie 1899, S. 404—409" die Dissoziationskonstanten dreier typischen Säuren an, berechnet nach der Formel $K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) v}$: 1. die der schwachen Essigsäure, welche in konzentrierteren Lösungen Doppelmoleküle ent-

[1] VAN'T HOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* 18, 301.

hält, 2. die der zweibasischen schwachen Bernsteinsäure, und 3. die der zweibasischen stärkeren Fumarsäure.

In folgender Tabelle stelle ich die Dissoziationskonstanten der drei Säuren zusammen mit der von Flufssäure.

v	Essigsäure $K \cdot 10^4$	Bernsteinsäure $K \cdot 10^5$	Fumarsäure $K \cdot 10^5$	Flufssäure $K_I \cdot 10^5$
8	0.180	—	—	117
16	0.179	6.62	—	98.7
32	0.182	6.62	93	88.8
64	0.179	6.67	94	82.6
128	0.179	6.64	95	78.0
256	0.180	6.68	97	79.1
512	0.180	6.59	99	76.5
1024	0.178	6.68	110	78.2
2048	—	—	140	—

Wenn man bei der Betrachtung dieser Tabelle berücksichtigt, dafs nach ziemlich zuverläfsigen Untersuchungen die Flufssäure in konzentrierteren Lösungen aus Doppelmolekülen von der Form H_2F_2 besteht, ferner dafs sie sich in mancher Beziehung wie eine zweibasische Säure verhält, so erkennt man, dafs sie sich bezüglich des Verhaltens der Dissoziationskonstante keiner der drei angeführten Säuren anschliefst. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Flufssäure vermag also zurzeit nicht eine Erledigung der Frage, ob die Säure zweibasischer Natur ist oder aus Doppelmolekülen besteht, herbeizuführen.

Ostwald gibt wie schon erwähnt an, dafs die Leitfähigkeit der Flufssäure geringer ist als die der Monochloressigsäure. Die darauf bezüglichen Zahlen sind folgende:

v	HF	$CH_2ClCOOH$
2	—	22.48
4	29.6	31.43
8	35.8	42.88
16	44.3	57.88

Nun ist die Inversionskonstante für $\frac{n}{1}$ $CH_2ClCOOH$ 4.76 [1] (um-

[1] *Journ. prakt. Chem.* **29**, 396.

erechnet nach der von mir benutzten Formel), während nach dem
itgeteilten Beobachtungsmateriale die für $\frac{n}{1}$ HF 5.7 ist. Sonach
äre die Monochloressigsäure in dem einen Falle stärker, hingegen
ı dem anderen die Flufssäure, anscheinend kein genauer Parallelismus.

Diese merkwürdige Anomalie forderte zur eingehenden Prüfung auf.

Die für die Inversionsgeschwindigkeit der Flufssäure gefundenen
'aten waren für mich über jeden Zweifel erhaben. Denn die durch
ıhlreiche, zum Teil nicht veröffentlichten polarimetrischen Be-
immungen gesicherten Konstanten gaben mir keinen anderen Wert
ls den angegebenen (5.7). Zwei Punkte verdienten hier eine be-
ındere Berücksichtigung: 1. die Guttaperchamasse konnte katalytisch
irken und so die Anomalie herbeiführen, 2. das Zahlenmaterial
on Ostwald mufste noch ergänzt werden.

Den ersten Punkt unterzog ich zunächst einer eingehenden
rüfung. Sie mufste auch ein Prüfstein sein für die Genauigkeit
ıeines Arbeitens. — Da ich nun meine Guttaperchaflaschen vor
em Gebrauche jedesmal mindestens 12 Stunden lang wässerte, so
ar eine grobe Verunreinigung der Reaktionsflüssigkeit durch Säure
usgeschlossen. Dafs die Innenfläche der Guttaperchaflasche geringe
[engen Flufssäure, die durch Wässern nicht ganz entfernt werden
önnten, zu adsorbieren vermag, ist wohl einleuchtend. Ein Ein-
ufs auf die Gröfse der Inversionskonstanten würde sich aber bei
en Konzentrationsverhältnissen, wie ich sie bis jetzt anwandte, kaum
ark bemerkbar machen.

Um die Frage bezüglich einer Einwirkung von Guttapercha
uf Rohrzuckerlösung zu entscheiden, benutzte ich zunächst eine
fters schon gebrauchte, vorher wie gewöhnlich gewässerte Gutta-
erchaflasche, die ich mit einer 25 $^0/_0$ igen Zuckerlösung beschickte.
'ie polarimetrischen Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Die
ohrlänge betrug 2 dcm. Hierbei zeigte es sich, dafs eine Ver-
ıinderung des Drehungswinkels von 0.44° eintrat.

Nach meinen Erfahrungen konnte ich diese zunächst nicht der
inwirkung der Guttaperchamasse zuschreiben, vielmehr lag der
edanke nahe, dafs adsorbierte, von früheren Versuchen herstammende
äure ganz allmählich herausgelöst wird, um dann die Inversion
nzuleiten. Um diese Komplikation zu umgehen, stellte ich mit
ner besonders für mich angefertigten Guttaperchaflasche einen
ersuch an, der ergab, dafs bei längerer Einwirkung Guttapercha
icht ohne Einflufs auf die Drehung der Rohrzuckerlösung ist. Auf

keinen Fall aber werden die Werte der Inversionskonstanten der Flufssäure eine hier in Betracht kommende Änderung erfahren.

Nachdem dieser Punkt erledigt war, mufste ich die hier in Betracht kommenden OSTWALDschen Daten nachprüfen bezw. ergänzen.

Zunächst bestimmte ich die Inversionskonstante einer $\frac{n}{1}$ Monochloressigsäure und hielt mich genau an die von OSTWALD[1] angegebene Versuchsanordnung, nur mit dem einzigen Unterschiede, dafs ich den Drehungswinkel nach völliger Inversion in einer besonderen Probe mit drei Tropfen konzentrierter HCl bestimmte.

In nachstehender Tabelle gebe ich das Beobachtungsmaterial.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	32.03	—	Anfang	31.43	—
982	23.56	2.325	1530	19.34	2.278
2258	15.07	2.324	3302	9.53	2.331
3684	8.06	2.355	4422	5.07	2.397
6587	0.72	2.330	4845	3.73	2.311
∞	—9.31	—	—	—	—
		2.333			2.354

$K = 2.343$ und $C = 4.686$.

OSTWALD gibt[2] als Inversionskonstante den Wert 4.760 an (nach der von mir benutzten Formel umgerechnet). Die Übereinstimmung ist völlig befriedigend.

Hierauf prüfte ich die von OSTWALD gemessene Leitfähigkeit einer $\frac{n}{1}$ Monochloressigsäure nebst den Verdünnungen. Doch vorher will ich die von diesem Forscher für HF und $CH_2ClCOOH$ gefundenen Leitfähigkeitszahlen und zum Vergleiche die meinerseits für HF gefundenen Daten zusammenstellen. Die Temperatur bei allen diesen Messungen war 25° C.

v	$CH_2ClCOOH$ (OSTWALD)	HF (OSTWALD)	HF (DEUSSEN)
1	—	—	24.46
2	22.48	—	26.17
4	31.43	29.6	29.9
8	42.88	35.8	36.2
16	57.88	44.3	46.4

[1] *Journ. prakt. Chem.* **29**, 388 ff.

[2] l. c. S. 396.

Ostwald mufste nach seinem Beobachtungsmateriale die Flufssäure als die schwächere ansprechen, aus meinen Untersuchungen bezüglich der Flufssäure sieht man schon, dafs dieselbe ein anderes Verhalten bei fortschreitender Verdünnung zeigt als die Monochloressigsäure. Bei $v = 41$ ist diese bereits stärker dissoziiert als die HF. Die Nachprüfung mufste demnach bei diesen Verdünnungsgraden einsetzen.

Zu den folgenden Versuchen benutzte ich eine **reine, trockene** Monochloressigsäure, die zwischen 185—186° konstant überging. Um den Vergleich dieser Säure und der Flufssäure möglichst vollständig durchzuführen, nahm ich Elektroden, deren Zuführungsteile von Glas mit Bienenwachs überzogen waren. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie bei Ostwald. Den Titer der $\frac{n}{1}$ Monochloressigsäure prüfte ich mit Barytlauge nach. Im folgenden sind die molekularen Leitfähigkeitszahlen wiedergegeben, welche Mittelwerte aus drei unabhängigen Bestimmungen darstellen.

v	μ $CH_2ClCOOH$
1	13.84
2	20.97
4	29.82
8	41.50
16	55.87

Man sieht hier nun deutlich, dafs bei $v = 41$ die Leitfähigkeit der Monochloressigsäure beinahe ebenso grofs ist wie die der Flufssäure, nach Ostwalds Angaben etwas gröfser. Wichtig ist die Tatsache, dafs bei $v = 1$ und $v = 2$ die Monochloressigsäure schlechter leitet als die Flufssäure. Bei den stärkeren Verdünnungen kehrt sich das Verhältnis beider um.

Wenn man die von mir gefundenen Leitfähigkeitszahlen der HF und $CH_2ClCOOH$ (μ_{25°) nebst den dazu gehörigen Verdünnungen (v) in Koordinatenpapier einträgt, so erhält man das auf S. 314 gegebene Kurvenbild. Der Verlauf der beiden Kurven ist, soweit sie hier in Betracht kommen, wesentlich voneinander unterschieden.

Ergebnis obiger Versuche ist also, dafs bezüglich der Flufssäure ein genauer Parallelismus zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit stattfindet.

Welcher bekannten Säure ist nun die Flufssäure an Inversionsgeschwindigkeit gleich oder annähernd gleich?

Bedingung hierfür ist, dafs die Bestimmung der Inversionskonstanten unter vergleichbaren Verhältnissen stattgefunden hat. Bekanntlich hat OSTWALD in seinen klassische Arbeiten „Über die Inversion des Rohrzuckers“ eine grofse Anzahl von Säuren untersucht. Seine Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie die meinige, bei der ich als Inversionskonstante für eine $\frac{n}{1}$ (bezw. 0.5 n) Flufssäure den Wert 5.7 erhielt. Wie bereits ausführlich erörtert, nähert sich dieser Wert dem für eine $\frac{n}{1}$ Monochloressigsäure gefundenen (von 4.7). Nach OSTWALDS Messungen ist nun die Konstante für eine $\frac{n}{1}$ Arsensäure 4.65, für eine $\frac{n}{1}$ Phosphorsäure 6.0. Mithin liegt der für Flufssäure gefundene Wert zwischen dem für Monochloressigsäure und Phosphorsäure, und zwar mehr dem der letzteren Säure sich nähernd. Man kann also sagen, dafs die Flufssäure nur um ein geringes schwächer ist als die Phosphorsäure von gleicher Normalität.

Inversionsgeschwindigkeit verdünnter Flufssäurelösungen.

Im vorstehenden waren verhältnismäfsig konzentrierte Flufssäurelösungen zur Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit angewendet worden. Das Verhalten verdünnter Lösungen zu studieren hatte nicht blofs theoretisches, sondern auch praktisches Interesse.

Aufser den schon erwähnten Angaben von VERBIESE (l. c.) ist noch eine andere ältere von HERZFELD und PAETOW (vgl. v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, 1895 S. 719) für stark verdünnte Säurelösungen bemerkenswert, dafs eine Zuckerlösung mit einem Gehalte von 0.0036 $^0/_0$ HF nach acht Tagen sehr merklich invertiert wird.

Diese Angaben schienen einer Erweiterung wert und sollen im folgenden ihre Erledigung finden.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie die S. 307ff. beschriebene. Ich benutzte eine 50 $^0/_0$ige Zuckerlösung. Die Konzentrationsverhältnisse von Zucker und Flufssäure gebe ich wieder so an, wie sie in der Reaktionsflüssigkeit vorlagen. Temperatur betrug 25^0 C.

Einwirkung von 0.10 *n* HF auf 25 %ige Zuckerlösung

t	w	K	t	w	K
Anfang	16.48	—	Anfang	16.35	—
418	15.83	0.745	927	15.00	0.714
1518	14.21	0.741	1501	14.17	0.749
2867	12.41	0.740	2432	12.93	0.724
4868	9.97	0.768	4436	10.45	0.736
∞	—4.73	—	—	—	—
		0.748			0.731

$K = 0.740$ und $C = 7.40$.

Einwirkung einer 0.050 *n* HF auf 25 %ige Zuckerlösung.

t	w	K	t	w	K
Anfang	15.83	—	Anfang	15.20	—
985	14.43	0.46	985	14.29	0.47
2405	13.20	0.46	2404	13.08	0.46
3840	12.02	0.47	3904	11.83	0.50
5842	10.47	0.47	5938	10.31	0.47
∞	— 4.85	—	—	—	—
		0.47			0.47

$K = 0.47$ und $C = 9.4$.

Einwirkung von 0.01 *n* HF auf 25 %ige Zuckerlösung.

t	w	K	t	w	K
Anfang	16.58	—	Anfang	16.55	—
2873	15.47	0.186	2876	15.44	0.186
5275	14.59	0.185	5242	14.58	0.184
9623	13.10	0.184	9598	13.08	0.185
∞	—4.73	—	—	—	—
		0.185			0.185

$K = 0.185$ und $C = 18.5$.

Einwirkung einer 0.005 *n* HF auf 25 %ige Zuckerlösung.

t	w	K	t	w	K
Anfang	15.45	—	Anfang	15.45	—
2334	14.99	0.10	2342	14.98	0.10
6480	14.08	0.11	6480	14.10	0.11
10857	13.11	0.12	10851	13.12	0.12
18017	11.69	0.12	18011	11.70	0.12
∞	— 4 85	—	—	—	—
		0.12			0.12

$K =$ [0.12] 0.10 und $C =$ [24.0] 20.0.

Nach den auf S. 307 gemachten Erörterungen mufs *K* und *C* wegen des Einflusses der Guttapercha auf Rohrzucker ein wenig zu hoch ausfallen; deshalb versah ich die obigen Zahlen 0.12 und 24.0 mit Klammern, während die nicht eingeklammerten Werte 0.10 und 20.0 der Wirklichkeit mehr entsprechen und als mafsgebend betrachtet werden sollen.

In folgender Tabelle stelle ich die für Flufssäure, Ameisensäure und Schwefelsäure ermittelten Inversionskonstanten zusammen, die der beiden zuletzt genannten Säuren nach OSTWALDS Versuchen.[1]

HF Verdünnung	*C*	HCOOH Verdünnung	*C**	$\frac{H_2SO_4}{2}$ Verdünnung	*C**
2 Liter	5.7	2 Liter	1.5	2 Liter	47.0
10 „	7.4	10 „	3.0	10 „	45.8
20 „	9.4	—	—	—	—
100 „	18.5	100 Liter	8.2	100 Liter	59.4
200 „	20.0	—	—	—	—

* Umgerechnet nach der von mir benutzten Formel.

Man sieht, dafs die Inversionskonstante der Flufssäure sich in ihrem Verhalten derjenigen der schwach dissoziierten Ameisensäure anschliefst und nicht den Typus der zweibasischen Schwefelsäure besitzt. Nach allem bis jetzt Gesagten ist anzunehmen, dafs die Flufssäure weder eine ausgesprochen einbasische noch ausgesprochen zweibasische Säure vorstellt; sie nimmt eine Zwischenstellung ein.

Einflufs der Temperatur auf die Inversionsgeschwindigkeit der Flufssäure.

Von praktischem Werte schien es mir zu sein, den Einflufs der Temperatur auf die Inversionsgeschwindigkeit der Flufssäure zu studieren. Hierzu benutzte ich eine $\frac{n}{1}$ Flufssäure und 50%ige Zuckerlösung bezw. 0.5 *n* und 25%. Die Inversion führte ich dann durch bei den Temperaturgraden: 15, 27, 29 und 35. Die Temperatur von 15° bekam ich dadurch konstant, dafs ich einen Kaltwasserstrom durch den Thermostaten schickte.

Es sei zunächst das Beobachtungsmaterial mitgeteilt.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* **31**, 314.

Inversion bei 15°.

t	w	K	t	w	K
Anfang	16.45	—	Anfang	16.43	—
1151	14.87	0.68	1136	14.87	0.68
1747	14.11	0.77	1735	14.11	0.67
4071	11.42	0.67	4022	11.43	0.68
6054	9.40	0.68	6005	9.38	0.69
∞	−4.55	—	—	—	—
		0.68			0.68

$K = 0.68$ und $C = 1.36$.

Inversion bei 27°.

t	w	K	t	w	K
Anfang	16.17	—	Anfang	15.98	—
216	14.56	3.74	214	14.32	3.93
467	12.81	3.82	453	12.70	3.73
1396	7.64	3.77	1384	7.56	3.76
1848	5.68	3.85	1841	5.56	3.94
∞	−4.55	—	—	—	—
		3.79			3.84

$K = 3.82$ und $C = 7,64$.

Inversion bei 29°.

t	w	K	t	w	K
Anfang	16.16	—	Anfang	15.94	—
186	14.38	4.83	160	14.37	4.98
448	12.07	4.96	419	12.05	5.04
1320	6.18	4.94	1324	5.98	4.94
1782	3.97	4.97	1726	3.85	5.09
∞	−4.55	—	—	—	—
		4.93			5.01

$K = 4.97$ und $C = 9.94$.

Inversion bei 35°.

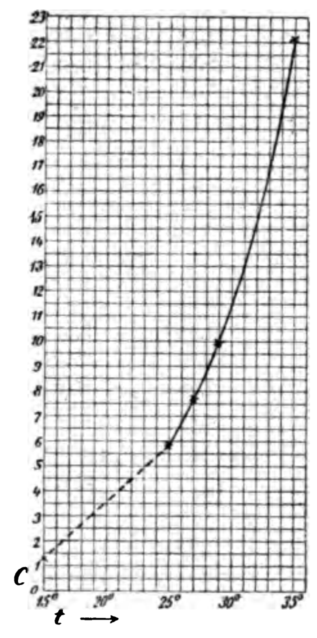
t	w	K	t	w	K
Anfang	15.74	—	Anfang	15.51	—
175	12.21	10.89	174	12.03	10.91
298	10.05	11.20	294	9.46	11.10
451	7.65	11.70	446	7.62	11.54
1338	−0.27	10.84	1346	− 0.34	10.80
∞	−4.55	—	—	—	—
		11.16			11.09

$K = 11.13$ und $C = 22.26$.

Trägt man die Werte von C bei 15°[1], 25°, 27°, 29° und 35°:

1.36 5.7 7.64 9.94 22.26

der bequemeren Übersicht wegen auf Koordinatenpapier ein und zeichnet in die Abszissenachse die Temperaturgrade t und in die Ordinatenachse die entsprechenden Konstanten C, so erhält man nebenstehendes Kurvenbild. Die Strichelung des Kurventeiles von 15—25° soll andeuten, daſs die Kurve in ihrem Anfange etwas geneigter zur Abszissenachse verlaufen würde, während der Teil von ungefähr 19—25° steiler zu dieser Achse zu zeichnen wäre. Man sieht, daſs bei 19—21° die Inversionsgeschwindigkeit bei zunehmender Temperatur eine stark beschleunigte wird.



Inversionsgeschwindigkeit.

Einfluſs von Neutralsalzen auf den Gang der Inversion mit Fluſssäure.

Es ist vorhin experimentell bewiesen worden, daſs stark verdünnte Fluſssäure hinsichtlich ihres Inversionsvermögens das Verhalten schwacher Säuren zeigt. Bekannt ist nun, daſs der Zusatz von Neutralsalzen zu den verschiedenen Säuren je nach der Stärke derselben teils eine Beschleunigung, teils eine Verzögerung der Inversionsgeschwindigkeit veranlaſst. Bei stark dissoziierten, einbasischen Säuren tritt der erstere Fall ein, bei schwach dissoziierten der letztere. Die Schwefelsäure als Typus der zweibasischen Säuren schlieſst sich den schwachen Säuren an. Bei der Fluſssäure wird die Sachlage etwas verwickelter. Die Basizität ist nicht so klar und eindeutig festzulegen, da wie erwähnt die Säure eine Zwischenstellung zwischen ein- und zweibasischen Säuren einnimmmt. Vermuten konnte man, daſs sich die Fluſssäure den schwachen Säuren anreihen würde.

Ich verfuhr hierbei so, daſs ich zu einer $\frac{n}{1}$ HF das eine Mal

[1] Aus früher mitgeteilten Versuchen stammend.

$^1/_2$ Mol Neutralsalz hinzufügte, das andere Mal 1 Mol. Der leichteren Löslichkeit wegen von Kaliumfluorid und saurem Kaliumfluorid in Wasser nahm ich dieses zu den Versuchen. Kaliumfluorid stellte ich durch starkes Glühen von reinstem KFFH her, kristallisierte das so gewonnene KF noch einmal um und glühte es im Platintiegel. Das Abwägen des KF mufs seiner Hygroskopizität wegen mit Vorsicht geschehen.[1]

Die sauren KF-Lösungen wurden nach Herstellung in sorgsam mit Wachs-Paraffin ausgekleideten Flaschen sofort in trockene Guttaperchaflaschen übergeführt, um eine Verunreinigung mit SiO_2 zu vermeiden.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher, Temperatur 25°, Zuckerlösung 50°/$_0$ig.

Die Konzentrationsverhältnisse sind wieder so angegeben, wie sie in der Reaktionsflüssigkeit vorlagen.

Einflufs von $^1/_4$ Mol KF auf den Gang der Inversion.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	16.13	—	Anfang	16.00	—
1026	15.36	0.366	840	15.37	0.366
2462	14.32	0.369	2280	14.36	0.357
4032	13.23	0.367	4290	12.97	0.374
∞	−4.80	—	—	—	—
		0.370			0.366

$K = 0.368$ und $C = 0.736$.

Einflufs von $^1/_2$ Mol KF.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	16.32	—	Anfang	16.30	—
785	16.15	0.100	788	16.14	0.096
2180	15.87	0.097	2177	15.89	0.089
5102	15.25	0.103	5099	15.30	0.097
7954	14.71	0.097	7957	14.75	0.097
∞	−4.90	—	—	—	—
		0.099			0.095

$K = 0.097$ und $C = 0.194$.

[1] Ich bemerke hier ausdrücklich, dafs das Abdampfen von wässerigen KF-Lösungen in einer Platinschale erfolgen mufs, da KF bei 100° und auch darunter Glas je nach der Beschaffenheit desselben mehr oder minder angreift. Die Bemerkung WALDENS (vgl. *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 60), dafs KF-Lösung

Da nun 1. $C_{\frac{n}{1}HF}$	ohne Zusatz		= 5.7
2. „ „	mit „	von $^1/_2$ Mol KF	= 0.736
3. „ „	„ „	„ 1 „ „	= 0.194,

so erkennt man, daſs ein Zusatz von $^1/_2$ Mol KF die Inversionsgeschwindigkeit bedeutend herabsetzt, vielmehr als ein weiterer Zusatz von $^1/_2$ Mol KF. Die Fluſssäure gleicht also hierin den schwachen Säuren sowohl wie den zweibasischen.

Inversionsversuche mit unreiner Fluſssäure.

Da man den Grad von Reinheit der von mir bis jetzt angewendeten Fluſssäure bei einer Handelsware nicht häufig antrifft, so bot es mancherlei Interesse, ein unreines Präparat zu Inversionsversuchen zu benutzen. Schwefelsäure und Kieselfluſssäure sind die gewöhnlichsten und am schwierigsten nachweisbaren Verunreinigungen dieser Säure. Zu dem Zwecke brauchte man nur bekannte Mengen H_2SO_4 oder H_2SiF_6 einer reinen Fluſssäure zuzusetzen und den Säuretiter dann zu bestimmen. Nun ist der Dissoziationsgrad der Schwefel- 0.60, derjenige der Kieselfluſssäure 0.75[1], die Fluſssäure dagegen ganz schwach dissoziiert. Aller Voraussicht nach muſste ein ganz geringer Zusatz von H_2SO_4 oder H_2SiF_6 zu einer reinen Fluſssäure auf die Inversionsgeschwindigkeit derselben beschleunigend wirken. Wie ich hierbei verfuhr, soll im folgenden des näheren auseinandergesetzt werden.

I.
Einfluſs eines Schwefelsäuregehaltes auf den Gang der Inversion.

Zu 50 g einer 0.97 *n* reinen Fluſssäure fügte ich einen kleinen Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure und bestimmte den Säuregehalt titrimetrisch in der bekannten Weise. Er war auf HF bezogen 0.996 *n*, was einem Gehalte von 1.247 g H_2SO_4 im Liter entspricht. Eine wichtige Beobachtung machte ich bei den Titrationen mit Barytwasser. Es trat nie eine Trübung oder gar eine Fällung von gebildetem Baryumsulfat ein, auch nicht

---

Glas nicht angreife, ist dahin zu berichtigen, daſs das bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei 25° nicht eintritt, dagegen sehr wohl bei Steigerung der Temperatur. Es zeigt KF hier eine groſse Ähnlichkeit mit KOH.

[1] Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chem. 2, 657.

ach längerem Stehen der neutralen Flüssigkeit.[1] Eine aringe Trübung entstand erst dann, als zu 50 g der 0.97 *n* HF Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt wurden (vgl. Verich 2 im folgenden). Der Säuregehalt war hier 1.02 *n*, auf HF ezogen, was einem Gehalte von 2.38 g H_2SO_4 im Liter entspricht.

Im folgenden sei das Beobachtungsmaterial mitgeteilt. Versuchsnordnung war die bekannte, Temperatur betrug 25° C.

1. Inversionsgeschwindigkeit einer 0.498 *n* HF mit einem Gehalte von 0.624 g H_2SO_4 im Liter.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	16.17	—	Anfang	15.86	—
126	15.39	3.015	86	15.83	3.029
1053	10.39	3.058	1017	10.30	3.092
1396	8.83	3.167	1360	8.78	3.140
1535	8.27	3.002	1496	8.25	2.996
∞	−4.75	—	2486	4.76	3.183
		3.061			3.088

$K = 3.074$ und $K_1 = 3.09$, auf 0.5 *n* HF berechnet.

2. Inversionsgeschwindigkeit einer 0.51 *n* HF mit einem Gehalte von 1.19 g H_2SO_4 im Liter.

t	*w*	*K*
Anfang	10.92	—
261	9.51	3.699
436	8.62	3.743
1408	4.61	3.725
4321	−1.81	3.768
∞	−4.45	—
		3.734

$K = 3.73$, $K_1 = 3.66$, auf 0.5 *n* HF berechnet.

Als Inversionskonstanten K_1 ergeben sich:

1. $K_{1\ 0.5\,n\ \mathrm{HF}}$ rein $= 2.86$[2]

2. „ „ Gehalt an H_2SO_4: $\frac{0.624}{1000\,\mathrm{cm}^3} = 3.09$

3. „ „ „ „ „ : $\frac{1.19}{1000\,\mathrm{cm}^3} = 3.66$.

[1] Die Löslichkeit von Baryumfluorid in Wasser beträgt bei 18° C. 1.6 g o Liter, vgl. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen S. 202.

[2] Vgl. S. 315.

Wie theoretisch vorauszusehen war, nämlich dafs ein geringer Zusatz einer ziemlich stark dissoziierten Säure die Inversionsgeschwindigkeit merklich beeinflussen würde, hat sich experimentell gut bestätigen lassen. Ein erhöhter Zusatz von H_2SO_4 zur Flufssäure (vgl. unter 3.) läfst den Wert K_1 von 3.09 auf 3.66 ansteigen.

II.

Einflufs eines Kieselflufssäuregehaltes auf den Gang der Inversion.

Ich fügte zu der 0.97 *n* HF zwei Tropfen einer „reinen" konzentrierten Kahlbaumschen Kieselflufssäure. Durch Titration mit Baryt fand ich den Säuregehalt zu 0.979 *n*, was einem Gehalt an H_2SiF_6 von 0.594 g im Liter entspricht. Dieser Berechnung habe ich in Rücksicht auf den geringen Gehalt an H_2SiF_6 das Verhalten derselben zugrunde gelegt, dafs sie durch die Lauge in BaF_2 und SiO_2 übergeführt wird. Diese Zersetzung verläuft aber nicht so vollständig, dafs man eine reine Kieselflufssäure in wässeriger Lösung mit Natronlauge oder anderer Lauge titrieren könnte. Wie Treadwell in seinem Lehrbuche d. anal. chem.-quant. Anal. 1903 S. 411 angibt, sind die auf solche Weise erhaltenen Zahlen recht unsicher.

Wie man das hier nur in groben Zügen angegebene Schema der künstlichen Verunreinigung der Flufssäure benutzen kann, um eine Tabelle zur Gehaltsbestimmung der Säure an H_2SiF_6 zu konstruieren, soll weiter unten auseinandergesetzt werden.

Im folgenden gebe ich das Beobachtungsmaterial der mit H_2SiF_6-haltiger Flufssäure angestellten Versuchsreihen. Zugleich füge ich noch als Kontrolle den Inversionsverlauf der als Ausgangsmaterial dienenden 0.97 *n* Flufssäure bei.

Inversionsgeschwindigkeit einer 0.49 *n* HF mit einem Gehalte von 0.297 g H_2SiF_6 im Liter.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	16.42	—	Anfang	16.34	—
832	11.74	3.036	373	14.16	2.967
1137	10.27	3.118	1184	9.63	3.006
1387	9.18	3.076	1400	9.12	3.137
2282	5.83	3.127	1781	7.65	2.996
2820	4.25	3.095	4209	0.96	3.144
∞	−4.45	—	—	—	—
		3.090			3.045

$K = 3.068$ und $C = 6.26$.

Ich hielt es für notwendig, diese Parallelversuche anzugeben, um keiner Täuschung bezüglich der Genauigkeit meiner Anordnung zu verfallen.

Inversionsgeschwindigkeit einer reinen 0.485 *n* HF.

t	w	K	t	w	K
Anfang	16.38	—	Anfang	12.18	—
832	12.12	2.740	264	11.00	2.780
1137	10.78	2.763	430	10.33	2.663
2298	6.52	2.801	1403	6.82	2.770
2838	5.02	2.712	4342	0.28	2.782
∞	−4.45	—	—	—	—
		2.754			2.749

$K = 2.752$ und $C = 5.67$.

Man sieht, dafs ein Zusatz von H_2SiF_6 zur Flufssäure in ähnlicher Weise wie der von H_2SO_4 den Inversionsverlauf beeinflufst. Dafs die Konstante etwas gröfser ist als die einer H_2SO_4-haltigen Flufssäure, steht dies gut im Einklange mit der Dissoziation der beiden Säuren; denn die H_2SiF_6 ist stärker dissoziiert als die H_2SO_4.

Ein Schema zur Aufstellung einer Gehaltstabelle von Flufssäure an Schwefelsäure und Kieselflufssäure.

Der Gehalt an Kieselsäure in Flufssäure ist nicht schwer genau zu bestimmen. Vielmehr Schwierigkeiten macht der genaue qualitative und quantitative Nachweis von geringen Mengen Schwefelsäure. Baryumsulfat wohl ist leicht völlig in unlösliche Form zu bringen, nicht aber Baryumfluorid, das in Wasser merklich löslich ist (vgl. das auf S. 327 Gesagte).

Eine quantitative Bestimmungsmethode von H_2SO_4 und HF nebeneinander, die sich auf die Überführung dieser beiden Säuren in $BaSO_4$ und BaF_2 gründet, kann demnach einen grofsen Grad von Genauigkeit nicht besitzen (vgl. VAUBEL, Die physikalischen u. chemischen Methoden der quant. Bestimmung organ. Verbindungen II. Bd. S. 34).

Da nun die physikalisch-chemischen Methoden vielfach an Genauigkeit den analytisch-chemischen überlegen sind, so liegt es nahe zu versuchen, jene zur Bestimmung des Gehaltes der Flufssäure an H_2SO_4 und H_2SiF_6 verwertbar zu machen. Um dies zu

ermöglichen, bedarf es zunächst der eingehenden Durchführung zwei verschiedener Versuchsreihen: man mufs die Inversionskonstanten von Flufssäurelösungen mit einem wechselnden Gehalte 1. an H_2SO_4 und 2. an H_2SiF_6 kennen.

Als Grundlage wählt man eine reine $\frac{n}{1}$ (bezw. 0.5 n) Flufssäure und eine 50 $^0/_0$ ige (bezw. 25 $^0/_0$ ige) Zuckerlösung und bestimmt genau die Inversion (zweckmäfsig bei 25°). Dann fügt man zur obigen $\frac{n}{1}$ HF ein abgemessenes Volumen Schwefelsäure von bekannter Normalität, verdünnt mit Wasser so weit, bis die Säurelösung einen Gehalt von $\frac{n}{1}$ (bezogen auf HF) hat, und ermittelt wiederum die Konstante. Man vergröfsert nun allmählich und schrittweise den Schwefelsäuregehalt der Flufssäure und verfährt in der angegebenen Weise. Schliefslich zeichnet man die gefundenen Werte so in Koordinatenpapier ein, dafs man auf der Abszissenachse die Konstanten der Flufssäurelösungen, auf der Ordinatenachse den Prozentgehalt dieser Lösungen an H_2SO_4 einträgt. Das Ergebnis ist eine Kurve von bestimmter Gestalt.

Den Kieselflufssäurezusatz bemifst man derart, dafs gewogene Mengen reinster SiO_2 (alkalifrei!) in $\frac{n}{1}$ HF aufgelöst werden. Geht man hierbei wieder schrittweise vor, so ist das Ergebnis ebenfalls eine Kurve von bestimmter Gestalt, aber aller Wahrscheinlichkeit nach verschieden von der obigen. Zur endgültigen Prüfung müfsten dann noch Säurelösungen herangezogen werden, die als Verunreinigungen wechselnde Mengen H_2SO_4 und H_2SiF_6 enthielten.

Meine Idee ist nun die, den Gehalt einer zu prüfenden Flufssäure, bei welcher natürlich Verunreinigungen wie Schwermetalle, Alkali ausgeschlossen sein müssen, auf genau $\frac{n}{1}$ zu bringen und die Inversionskonstante dieser Säure zu bestimmen. Aus der eben besprochenen Kurventabelle kann man durch Interpolation den Gehalt an H_2SO_4 und H_2SiF_6 berechnen.

Wie weit sich die Genauigkeit dieser oben skizzierten Bestimmungsmethode treiben läfst, das werde ich später in einer anderen Arbeit durch systematisch angeordnete Versuche prüfen.

Doch nicht nur die Inversionsmethode könnte zur Gehaltsbestimmung Verwendung finden, sondern auch Leitfähigkeitsmessungen.

Man brauchte ja hierbei nur die Leitfähigkeit von $\frac{n}{1}$ Flufssäurelösungen mit wechselndem Gehalte an H_2SO_4 oder H_2SiF_6 zu bestimmen und Kurven aus den gefundenen Zahlenwerten zu konstruieren. Die Durchführung dieses Gedankens scheint mir in mancher Hinsicht einfacher zu sein als die oben erwähnten Inversionsbestimmungen.[1]

Nachprüfung der Spohrschen Angaben über die Inversionsgeschwindigkeit der Kieselflufssäure.[2]

Durch die oben erwähnten Inversionsversuche mit H_2SiF_6-haltiger Flufssäure kam ich in die Lage, die Spohrschen Angaben über die Inversionsgeschwindigkeit der reinen Kieselflufssäure in den Kreis meiner Betrachtungen zu ziehen. Sein Zweck war der, die Einwirkung von Neutralsalzen auf den Gang der Inversion verschiedener Säuren zu studieren. Bei einem Vergleiche seines Versuchsmaterials mit dem meinigen (das zunächst nur orientierenden Charakter hatte) fiel mir die geringe Inversionsgeschwindigkeit der von ihm benutzten Kieselflufssäure auf. Aus folgenden Gründen wurden Zweifel an der Genauigkeit seines Beobachtungsmaterials in mir rege.

Spohr gibt in der Einleitung zu seiner Arbeit an, dafs er den Säuregehalt, den er immer annähernd äquivalent normal genommen hat, durch Titration mit Natronlauge bestimmt habe. Ich glaubte annehmen zu dürfen, dafs er den Gehalt seiner Kieselflufssäure auf dieselbe Weise gefunden hat, zumal er keine weiteren Angaben an jener Stelle macht. Nun habe ich schon früher betont, dafs nach Treadwell Titrationen von H_2SiF_6 mit wässeriger KOH oder NaOH ganz unbrauchbare Zahlen liefert. Brauchbare erhält man nur dann, wenn der Säureflüssigkeit vorher ein gleiches Volumen absoluten Akohols zugesetzt und dann mit wässeriger KOH oder $Ba(OH)_2$ titriert wird.

Doch auch diese Methode ist nach meinen Beobachtungen nicht so genau, wie es für den vorliegenden Zweck mir notwendig erschien. Der Farbenumschlag von farblos in rosa bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator ist nicht ganz scharf, auch werden

[1] Vergl. auch die technischen Bedürfnissen dienende Bestimmungsmethode des Gehalts der Flufssäure an H_2SO_4 bezw. H_2SiF_6 1. von Stahl, l. c. u. 2. von J. Katz, *Chem. Ztg.* **1904**, Nr. 30. Die letztere beschränkt sich aus gewissen Gründen nur auf die Gegenwart von H_2SiF_6 in der Handelssäure.

[2] *Journ. prakt. Chem.* **32**, 42.

durch Zusatz von klein wenig mehr als einem gleichen Volumen Alkohols die Werte etwas beeinflufst. Am zuverlässigsten schien mir die gewichtsanalytische Bestimmung als K_2SiF_6. Da ich die hierzu nötigen Substanzmengen auf einer analytischen Wage abwog, so waren die erhaltenen Gewichtsprozente noch in Volumprozente umzurechnen. Bei der Umrechnung benutzte ich die bekannte STOLBAsche Tabelle der spezifischen Gewichte von H_2SiF_6-Lösungen.

Aus den eben dargelegten Gründen habe ich es nicht unternommen, die Kieselflufssäure auf eine gewünschte Normalität genau einzustellen, sondern es vorgezogen, die jeweilig (annähernd) titrimetrisch erreichte Konzentration noch gewichtsanalytisch sicher festzulegen.

Inwieweit übrigens die gewichtsanalytisch und titrimetrisch gefundenen Werte sich unterscheiden, dafür will ich im folgenden Belege kurz anführen. Für ein und dieselbe Säurelösung fand ich den Gehalt titrimetrisch zu 3.55 % (Mittelwert aus fünf Titrationen). Gewichtsanalytisch bestimmt betrug der Gehalt:

1. Bestimmung: 3.147 Gew.-Proz. = 3.228 Vol.-Proz. ⎫ = 3.234 Vol.-
2. „ 3.158 „ „ = 3.240 „ „ ⎭ Proz. als Mittel.

Die Werte unterscheiden sich hier um 0.316 %; ein anderes Mal erhielt ich jedoch auch übereinstimmende Zahlen.

Darstellung der angewendeten Kieselflufssäure.

Die Kieselflufssäure stellte ich wie üblich durch Zersetzung von Siliciumfluorid dar, und dieses durch Behandlung von Flufsspat und Quarzsand mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach MOISSAN (Das Fluor und seine Verbindungen) enthält das so gewonnene SiF_4 immer noch Spuren von HF. Er entfernte diese dadurch, dafs er das SiF_4-Gas über schwach erhitzte Glaswolle leitete. Auf Grund dieser Angaben benutzte ich folgenden Apparat zur Darstellung der Kieselflufssäure.

Das sich entwickelnde SiF_4 liefs ich erst durch ein mit Glaswolle gefülltes und mit Eis gekühltes U-Rohr gehen, dann durch ein mit Glaswolle beschicktes gerades Chlorcalciumrohr, das durch eine Flamme schwach erhitzt wurde. Das so gereinigte Siliciumfluorid wurde nun wie bekannt durch Wasser zersetzt. Hierbei möchte ich nicht unerwähnt lassen, dafs verdünnte Kieselflufssäure einen angenehmen, an Salzsäure erinnernden Geschmack besitzt.

Inversionsgeschwindigkeit der reinen Kieselflufssäure.

SPOHRS Versuchsanordnung war folgende. Er vermischte 5 cm³ seiner äquivalentnormalen Kieselflufssäure mit 10 cm³ Wasser und 5 cm³ einer 40%igen Zuckerlösung. Die Säurekonzentration in der Reaktionsflüssigkeit war also $^1/_2$ Mol H_2SiF_6 in 4 Litern = 18.05 g H_2SiF_6 in 1 Liter.

Meine Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche. Ich brachte eine 20%ige Zuckerlösung mit dem gleichen Volumen einer Kieselflufssäure zusammen, deren Gehalt 32.4 g H_2SiF_6 in einem Liter betrug. In der Reaktionsflüssigkeit befand sich also eine 1.62%ige Säure gegenüber der 1.805%igen von SPOHR. Ich benutzte ebenso wie dieser kleine Glasflaschen mit paraffiniertem Kork verschlossen. Die Beobachtungstemperatur war gleichfalls 25°. Die nach der Formel $\lg \frac{b}{b-x} \Big/ t$ bezeichneten SPOHRschen Konstanten habe ich auf die bisher von mir gebrauchte umgerechnet.

Es folgt zunächst das beiderseitige Beobachtungsmaterial.

Tabelle von SPOHR.

t	w (Mittel)	K
0	13.73	—
410	9.14	7.19
600	7.47	7.06
1455	2.31	6.68
1950	0.36	7.19
∞	−4.14	—
		7.03

Tabelle von DEUSSEN.

t	w	K	t	w	K
Anfang	12.89	—	Anfang	12.47	—
92	10.82	14.83	65	11.12	13.67
315	6.92	14.33	148	9.51	14.23
397	5.80	14.09	349	6.36	13.90
∞	−3.33	—	—	—	—
		14.41			13.93

Mittel = 14.17.

Obwohl die von mir angewendete Säurekonzentration sogar um 0.185% geringer war als die SPOHRsche, so erhielt ich dennoch

eine um das Doppelte gröfsere Inversionskonstante. Da der Unterschied mir etwas zu stark erschien, führte ich noch andere Versuchsreihen durch, gelangte aber immer zu dem gleichem Ergebnisse. Ich brachte u. a. eine 0.897 *n* Kieselflufssäure mit dem gleichen Volumen einer 50 %igen Zuckerlösung zusammen und bestimmte unter denselben Versuchsbedingungen die Inversion, wie weiter unten angegeben. — Einschalten möchte ich hier, dafs der Drehungswinkel nach völliger Inversion durch diese Kieselflufssäure — 10.10° (2 dcm) betrug. Zum Vergleiche invertierte ich eine andere Probe der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Zuckerlösung, wie S. 14 angegeben, mit drei Tropfen konzentrierter Salzsäure bei 90° und fand den Ablesungswinkel zu — 9.81°. Die Winkeldifferenz ist also nur unbedeutend. Bei der Berechnung der Konstanten setzte ich natürlich den Wert — 10.10° ein.

Es folgt nun das dazugehörige Beobachtungsmaterial.

Einwirkung einer 0.449 *n* H_2SiF_6 auf 25 %ige Zuckerlösung.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	13.47	—	Anfang	26.50	—
199	2.20	31.57	206	8.50	31.66
300	— 1.15	31.23	397	—0.14	31.70
398	— 3.58	32.04	515	—3.30	31.96
∞	—10.10	—	—	—	—
		31.61			31.77

Mittel = 31.69.

Da die angewendete Kieselflufssäure als 0.449 *n* zur Reaktion gelangte, so würde eine 0.500 *n* annähernd als Konstante $K = 35.3$ haben. Ostwald hat die Inversion einer 0.5 *n* Salzsäure und einer 0.5 *n* Schwefelsäure unter denselben Versuchsbedingungen gemessen und folgende Werte dafür gefunden:

$$HCl = 50.3$$
$$\tfrac{1}{2}\,H_2SO_4 = 26.8$$

Die Kieselflufssäure reiht sich also zwischen HCl und H_2SO_4 ein, was mit der Dissoziation der drei Säuren gut übereinstimmt. Der Dissoziationsgrad ist für:

$$HCl = 0.90$$ [1]
$$\tfrac{1}{2}\,H_2SiF_6 = 0.75$$
$$\tfrac{1}{2}\,H_2SO_4 = 0.60$$

[1] Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chem. 2. Chem. Energ. 1897, 657, 658.

Dafs SPOHRS Angaben bezüglich der Kieselflufssäure nicht genau sind, kann man aus folgendem erkennen. Er hat nämlich u. a. auch die Inversionsgeschwindigkeit der Salzsäure und der Schwefelsäure[1] gemessen und gelangt für die Säuren (ohne Zusatz von Neutralsalzen) zu folgenden Konstanten (nicht umgerechnet):

$$HCl = 9.13$$
$$^1/_2\,H_1SO_4 = 5.14$$
$$^1/_2\,H_2SiF_6 = 3.09$$

Hiernach ist die Kieselflufssäure schwächer als die Schwefelsäure, was mit dem Obigen in Widerspruch steht.

Ich habe mich bemüht, diesen Widerspruch zu erklären. Zwei Gründe sind es, die hier in Betracht kommen. Bei der Gehaltsbestimmung der Kieselflufssäure kann sich ein Titrationsfehler eingeschlichen haben, der dadurch entstanden ist, dafs SPOHR wässerige Natronlauge benutzte. Es ist aber auch möglich, dafs seine Säure HF-haltig war, da er kleinere Konstante erhielt. Jedoch der erstere Grund hat viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich.

Da die von mir benutzte Kieselflufssäure mit allen Vorsichtsmafsregeln hergestellt und mit derselben Vorsicht der Säuregehalt ermittelt wurde, so stehe ich nicht an, meinem Versuchsmateriale die gröfsere Genauigkeit beizumessen.

II. Methode der direkten Inversionsbestimmung.

Durch die Inversionsversuche, die ich mit den verschiedensten H_2SiF_6-Lösungen anstellte, kam ich auf den Gedanken, die Methode des Abstumpfens mit Soda auch bei der eben genannten Säure durchzuführen. Ein Filtrieren der neutralisierten Flüssigkeit war vor dem Polarisieren jedesmal erforderlich. Die Konstanten, die ich erhielt, zeigten jedoch alle eine Neigung entweder zu steigen oder zu fallen. Dies bewog mich, jene Versuchsmethode aufzugeben, trotzdem die Übereinstimmung der Konstanten unter sich nicht schlecht war, und veranlafste mich der Frage näher zu treten, ob es nicht möglich wäre, ohne vorhergehende Neutralisation der Flufssäure sofort die polarimetrischen Bestimmungen durchzuführen, wie sie sonst üblich sind. War man doch nach Erreichung dieses Zieles imstande, die verschiedenartigsten HF-haltigen Lösungen zu unter-

[1] *Journ. prakt. Chem.* **32**, 38.

suchen, ohne Rücksicht auf hinzugefügte Metallsalze oder andere chemische Verbindungen.

Das Auskleiden der Innenwandungen des Polarisationsrohres mit Wachs oder ähnlichem konnte keine Schwierigkeiten bieten. Das Wichtigste von allem war, den gläsernen Deckplättchen den nötigen Schutz gegen die Einwirkung der Flufssäure zu verleihen, ohne dafs die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit im Polarisationsrohre merklich beeinträchtigt würde. Den erforderlichen Schutz fand ich in einem Überziehen der Plättchen mit reinem Canadabalsam, den ja die Mineralogen bei ihren mikroskopischen Arbeiten vielfach benutzen. Ich stellte mir eine verdünnte Auflösung dieses Balsams in wasserfreiem Xylol her und überzog damit die eine Seite der Deckplättchen, die andere blieb frei. Dabei verfuhr ich so, dafs ich mit einem Glasstabe 1—2 Tropfen Canadabalsamlösung auf das Deckplättchen brachte und dieses dann in horizontaler Lage so lange beliefs, bis der Überzug festgeworden war. Auf diese Weise bekommt man bequem klare, durchsichtige Überzüge. Man stellt sich zweckmäfsig vier solcher präparierten Deckplättchen her, die recht lange der Einwirkung der Flufssäure standhalten. Eine geringe Ätzung, die sich in Pünktchenform auf der Glasoberfläche zu erkennen gibt, beeinträchtigt die Durchsichtigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht.

Die Innenwandung des Polarisationsrohres wurde sorgfältig und reichlich mit gelbem Wachs ausgekleidet, ebenso die Stellen, auf welche die Deckplättchen zu liegen kamen. Dieser Wachsüberzug hielt sehr lange. Nur das Wachs auf den beiderseitigen Endflächen des Rohres wurde jedesmal mit einem erhitzten Kupferdrahte geglättet.

Bei den orientierenden und den anderen im folgenden mitgeteilten Versuchen kam mir die vorzügliche Leuchtkraft der BECKMANNschen Spektrallampe[1] sehr zustatten. Ich hätte all' die vielen Polarisationsbestimmungen ununterbrochen ohne Schädigung meiner Augen nie durchführen können. Die Handlichkeit der Lampe förderte das Arbeiten ebenfalls sehr.

Die Versuchsanordnung bei Polarisationsbestimmungen war nun im grofsen und ganzen gegeben. Folgende Einzelheiten will ich noch anführen. Wie früher mischte ich jedesmal gleiche Volumina Säure und 50%ige Zuckerlösung in einer Guttaperchaflasche zusammen und beliefs sie im Thermostaten ungefähr eine Stunde.

---

[1] Vgl. *Zeitschr. phys. Chem.* 35, 655.

Dann schickte ich aus einem grofsen Thermostaten Wasser (von 25°) durch den Kühler des einseitig verschlossenen Polarisationsrohres von 1 dcm Länge und füllte dasselbe nach angemessener Zeit mit der Reaktionsflüssigkeit. Man hat hier darauf zu achten, dafs sich am Wachsüberzuge keine Luftbläschen festsetzen. Durch sanftes Klopfen an der Röhre kann man die Bläschen bequem entfernen. Nun wurde das andere Deckplättchen in vertikaler Richtung, nicht durch seitliches Aufschieben, aufgesetzt und die Röhre verschlossen. Natürlich kam die mit Canadabalsam überzogene Glasfläche des Deckplättchens mit der Flüssigkeit in Berührung. Es wurden nun Ablesungen wie üblich gemacht. Die Polarisationsröhre wurde dann entleert und der Inhalt fortgegossen, um nicht Spuren von etwa herausgelöster Kieselsäure in die Reaktionsflüssigkeit gelangen zu lassen. War der Canadabalsamüberzug tadellos, so konnten die Verschlufsplättchen zu weiteren Bestimmungen verwendet werden. Dafs sich etwas Wachs von den Rändern des Polarisationsrohres auf das Plättchen abdrückt, ist ohne Belang. Derartige polarimetrische Bestimmungen machte ich so lange, als es der Vorrat an Reaktionsflüssigkeit gestattete. Die völlige Inversion des Zuckers wartete ich nicht ab, sondern bestimmte den Endwinkel in einer besonderen Probe mit Salzsäure, wie auf S. 308 angegeben. Die Berechnung der Inversionskonstante geschah nach der früher benutzten Formel: $k = \frac{2(w_m - w_n)}{[(w_n - W) + (w_m - W)](t_n - t_m)}$.

Die Reaktionstemperatur war 25° C.

Tabellen.

Die ersten Messungen nach dieser Anordnung machte ich, um die Inversionsmethode mittels Abstumpfens der Säure mit Soda nachzuprüfen. Stimmten die beiderseitig gefundenen Werte überein, so war der endgültige Beweis für die Richtigkeit meiner zuerst angewendeten Versuchsmethode erbracht.

Zu dem folgenden Versuche wurde eine reine 0.94 *n* HF und 50 $^0/_0$ige Zuckerlösung verwendet. Die sonstige Anordnung ist dieselbe, wie früher bereits angegeben.

Die Übereinstimmung mit den früher erhaltenen Werten (5.7) ist als eine gute zu bezeichnen. Der Beweis für die Richtigkeit der anderen Methode ist demnach erbracht.

Der Erfolg war ermutigend. Die Inversionsmethode mittels Neutralisation blieb umständlich, sie lieferte auch bei einem gröfseren

Einwirkung einer 0.47 *n* HF auf 25 $^0/_0$ige Zuckerlösung.

t	*w*	*K*
Anfang	15.54	—
289	14.05	2.63
461	13.17	2.63
∞	−4.90	—
		2.63

C = 5.60.

Gehalte der Polarisationsflüssigkeit an Alkalifluorid weniger gut übereinstimmende Konstanten, versagte schliefslich fast ganz, wenn Flufssäurelösungen vorlagen, die stark mit SiO_2 bezw. H_2SiF_6 verunreinigt waren. Hier konnte nun mit Vorteil die Methode der direkten Polarisationsbestimmung eingreifen. Es wurde möglich, die mannigfachsten HF-haltigen Lösungen zu untersuchen. Haben doch in jüngster Zeit Abegg, Fox und Herz[1] das noch wenig bekannte Gebiet der Fluorborsäuren zu erforschen begonnen und Beobachtungen an wechselnden Gemischen von HF und $B(OH)^3$ gemacht, die geeignet sind, auch die Inversionsgeschwindigkeit von Fluorborsäure zu messen.

Um die für die direkten Polarisationsbestimmungen nötige Übung und Sicherheit mir zu verschaffen, benutzte ich folgende HF-haltige Lösungen: 1. eine als rein bezeichnete Flufssäure von Kahlbaum, 2. eine Cu-haltige Flufssäure und 3. eine $\frac{n}{1}$ Ammoniumfluoridlösung (Kahlbaumsches Präparat).

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie die oben angegebene.

1. Einwirkung von 0.5 *n* HF (Kahlbaum) auf 25 $^0/_0$ige Zuckerlösung.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	15.62	—	Anfang	15.82	—
339	13.72	2.883	336	13.91	2.900
1434	8.72	2.859	1470	8.73	2.845
3264	3.11	2.879	1857	7.30	2.897
4644	0.46	2.936	2733	4.57	2.919
∞	−4.74	—	—	—	—
		2.891			2.891

C = 5.782.

[1] *Z. anorg. Chem.* **35**, 129.

Nach früheren Daten beträgt für eine $\frac{n}{1}$ HF $C = 5.7$, ein Wert, der (unter denselben Versuchsbedingungen) genau genommen zwischen 5.6 und 5.7 liegt (vgl. S. 338 u. 309). Da nun diese KAHLBAUMsche Säure nach dem Verdampfen in der Platinschale bei 100° keinen wägbaren Rückstand hinterliefs und somit die Anwesenheit von Alkali, Schwermetallen oder organischer Substanz ausgeschlossen war, so konnten höchstens nur Spuren H_2SO_4 oder H_2SiF_6 zugegen sein. Ich stehe nach meinen Erfahrungen nicht an, die freilich sehr geringe Erhöhung der obigen Konstante $C = 5.782$ auf Rechnung einer Spur H_2SO_4 oder H_2SiF_6 in der KAHLBAUMschen Säure zu setzen. Diese geringe Menge von Verunreinigung würde analytisch-chemisch auf keinen Fall nachweisbar sein. Die KAHLBAUMsche Flufssäure hatte einen solchen Grad von Reinheit, dafs die Probe, die ich unter den Händen hatte, wohl zu physikalisch-chemischen Untersuchungen benutzt werden könnte.

2. Einwirkung einer 0.50 *n* HF mit einem Gehalte von 4.9 g CuO im Liter auf 25%ige Zuckerlösung.

Bei der Anordnung dieses mehr orientierenden Charakter tragenden Versuches verfolgte ich zweierlei Absichten: 1. kennen zu lernen, ob bei Zusatz eines ausgesprochen schwachbasischen Oxyds, wie des Kupferoxyds zur Flufssäure, eine starke Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit in ähnlicher Weise eintreten würde, wie wir es bei Gegenwart des starkbasischen Kaliumoxyds beobachtet haben, und 2. zu prüfen, ob eine Färbung der Polarisationsflüssigkeit die Genauigkeit der Ablesung beeinträchtigte. Zu dem Zwecke löste ich in 100 cm³ $\frac{n}{1}$ HF 0.98 g reinstes Kupferoxyd, wodurch der Gehalt an freier Säure 0.75 *n* wurde, und bestimmte in der üblichen Weise die Inversion.

t	w	K
Anfang	16.30	—
460	15.78	0.55
3255	12.66	0.59
4707	11.30	0.56
∞	−4.65	—
		0.57

$C = 1.50$ $\left(\text{auf } \frac{n}{1} \text{ freie HF berechnet}\right)$.

Hiermit habe ich gezeigt, dafs die Gegenwart von CuF_2 ähnlich wie die von KF stark verzögernd auf die Inversionsgeschwindigkeit der Flufssäure wirkt, ferner dafs die direkte Polarisation auch bei gefärbten Flüssigkeiten ganz gut ausführbar ist.

Die eben gegebene Versuchsanordnung liefse sich auch noch dergestalt umändern, dafs man statt des Zusatzes von CuF_2 einen solchen von Natriumsulfat, Natriumchlorid u. a. m. macht. Es bietet sich hier Gelegenheit, ein wenig bekanntes Gebiet zu erforschen.

3. Einwirkung einer 0.5 *n* NH_4F-Lösung auf 25 $^0/_0$ige Zuckerlösung.

Da dem Ammoniumfluorid gleich wie der Flufssäure die Fähigkeit zukommen soll, die Bildung der Buttersäurefermente bei der Zuckerfabrikation zu verhindern, so stellte ich mir zu dem Zwecke eine wässerige $\frac{n}{1}$ NH_4F-Lösung her; sie reagierte gegen blaues Lackmuspapier nur ganz schwach sauer. Ich brachte bei 25° dieselbe in einer Guttaperchaflasche mit dem gleichen Volumen 50 $^0/_0$ iger Zuckerlösung zusammen und fand, dafs eine Inversion gar nicht stattfand.

Ich gebe als Beleg die diesbezüglichen Daten zweier Versuche wieder.

I. Anfängliche Drehung einer 25 $^0/_0$igen Zuckerlösung

			mit 0.5 *n* NH_4F-Gehalt	= + 16.22°
nach 1 Tage	„	„	„	= + 16.21°
„ 2 Tagen	„	„	„	= + 16.19°
„ 6 „	„	„	„	= + 16.05°.

II. Eine andere Zuckerlösung zeigte selbst nach fünftägiger Versuchsdauer keine Verminderung der Drehung.

Die geringe Abnahme der Drehung bei Versuch I läfst sich auf Grund von S. 317 Gesagtem durch den Einfluss der Guttapercha auf Rohrzucker völlig erklären.

Es ist demnach bewiesen, dafs unter den angegebenen Versuchsbedingungen Ammoniumfluorid keine Inversion einzuleiten imstande ist; hiermit ist auch das Vorhandensein von H-Ionen in wässeriger Ammoniumfluoridlösung (bei 25°) ausgeschlossen.

Leipzig, Institut von E. Beckmann, Labor. f. angew. Chem. d. Univ. Leipzig.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1905.

Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Von

F. Haber und G. van Oordt.

(Definitive Mitteilung.)

Mit 3 Figuren im Text.

Die vorliegende Arbeit hat von einer Anfrage aus technischen Kreisen ihren Ausgang genommen. Die Herren Dr. O. und Dr. R. Margulies nämlich warfen die Frage auf, ob es aussichtsvoll sei, nach einem Metall zu suchen, dessen abwechselnde Überführung in Nitrid und Hydrür mit Stickstoff und Wasserstoff zur Ammoniakdarstellung verwendet werden könne. Eine Reihe von Angaben in der Literatur liefsen einen Erfolg nicht unmöglich erscheinen. Es ist z. B. von Moissan[1] gelegentlich angegeben worden, dafs Calciumnitrid mit Wasserstoff bei dunkler Rotglut und noch höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniak in Calciumhydrür übergeht; Güntz[2] hat andererseits angegeben, dafs Baryumhydrür durch Stickstoff in Baryumnitrid verwandelt wird. Setzt man bei jedem von diesen nahe verwandten Metallen die bei dem anderen erwiesene Umsetzungsfähigkeit voraus, so ergibt sich die Möglichkeit einer Ammoniaksynthese aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff, bei welcher die Hydrüre und Nitride von Baryum oder Calcium als Zwischenprodukte benutzt werden. Denn offenbar genügt es nach Moissan (l. c.) aus Calciumnitrid unter Ammoniakentbindung entstandenes Calciumhydrür im Sinne der Güntzschen Reaktion in Calciumnitrid zurückzuverwandeln, um einen Kreislauf des Calciums zu verwirklichen, bei welchem Ammoniak aus den Elementen gewonnen wird. Ein analoger Kreislauf des Baryums unter Ammoniakbildung aus Elementen N und H läfst sich mit Benutzung von Baryumnitrid und Hydrür theoretisch konstruieren. Ferner hat Prelinger z. B. beobachtet, dafs fein

[1] Moissan, *Compt. rend.* 127, 497.

[2] Güntz. *Compt. rend.* 132, 963.

verteiltes Mangan durch Stickstoff leicht in Nitrid übergeht und dafs das Nitrid mit Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak reagiert. Abwechselnde Einwirkung beider Gase auf Mangan bezw. Mangannitrid könnte danach ebenfalls eine Ammoniaksynthese darstellen.

Wir haben von Haus aus vermutet, dafs diese Reaktionen zwar Bildungsweisen, aber nicht nützliche Darstellungsweisen von Ammoniak abgeben würden. Zu einer sicheren Beurteilung fehlten indessen experimentelle Grundlagen. Zwei Möglichkeiten schienen von Haus aus gegeben. Entweder war die Wirkung des Wasserstoffs auf die Nitride, die chemisch nicht näher studiert ist, durch spätere Einwirkung des Stickstoffs wieder rückgängig zu machen oder sie war es nicht. War sie nicht rückgängig zu machen, so konnte Ammoniak in einem durch die angewandten Substanzmengen stöchiometrisch bestimmten Betrage durch die Wirkung von Wasserstoff auf die Nitride entstehen. Für eine fortlaufende Ammoniakbildung aus den Elementen aber war keine Gelegenheit geboten. Im entgegengesetzten Falle liefs sich die Ammoniakbildung im Prinzip fortlaufend durchführen. Die Reaktionen bildeten dann mit der umkehrbaren Ammoniakbildung aus den Elementen Reaktionscyklen, die im Falle des Calciums und Mangans in der Form I und II darstellbar sind.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccc} N_2 & + \; 3H_2 & \rightleftarrows 2NH_3 \\ + & + & \\ 3CaH_2 & \rightleftarrows Ca_3N_2 & \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{ccc} N_2 & + \; 3H_2 & \rightleftarrows 2NH_3 \\ + & + & \\ 3Mn & \rightleftarrows Mn_3N_2 & \end{array}$$

Man ersieht aus den Figuren, dafs die Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff in beiden Fällen entweder direkt oder durch Vermittelung des Nitrids und Hydrürs bezw. Metalls geschehen kann. Stellt sich das Gleichgewicht auf dem direkten Wege zu langsam her, so kann dieser Umweg bedeutende Vorteile haben, sofern die Zwischenreaktionen rasch verlaufen. Ein passend zusammengesetztes Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff sollte dann die Zusammensetzung der Calcium- bezw. Manganverbindungen nicht bleibend ändern, aber durch deren Anwesenheit zu rascherer Vereinigung bestimmt werden. Das erreichbare Ergebnis liefs sich in diesem Falle voraussagen, wenn man die Lage des Ammoniakgleichgewichtes kannte. Um in die Sache einen Einblick zu erhalten, haben wir zunächst das Ammoniakgleichgewicht zu bestimmen gesucht. Diese Versuche sind im ersten Teil geschildert. Später haben wir die Umkehrbarkeit der Wasserstoffwirkung auf die Nitride geprüft, um

das Bild zu vervollständigen, nachdem die Herren Dr. O. und Dr. R. MARGULIES, die der Ammoniakbildung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Calcium-, Lithium- und Magnesiumnitrid in Gemeinschaft mit Herrn Dr. FRANZ RUSS mehr qualitative Versuche widmeten, das Thema wegen der Geringfügigkeit der erhaltenen Ammoniakmengen aufgegeben hatten, ohne die Umkehrbarkeit der Veränderung durch Wasserstoff festzustellen. Wir konnten, wie im zweiten Teil geschildert, diese Umkehrbarkeit quantitativ nachweisen. Damit folgt dann schliefslich, wie wir vorgreifend bemerken, dafs Calciumhydrürnitrid und Mangan-Mangannitrür als Katalysatoren für die Ammoniakbildung dienen können. Aber sie leisten praktisch nicht viel, weil das Gleichgewicht in dem Temperaturgebiet, in dem sie wirksam sind, zu ungünstig liegt, während bei den niederen Temperaturen, bei denen das Gleichgewicht günstig liegt, diese Zwischenreaktionen ebenso versagen, wie die direkte Vereinigung der beiden Gase. Diese Hilfsreaktionen führen also nur zu Bildungsweisen, nicht zu nützlichen Darstellungsmethoden des Ammoniaks aus den Elementen.

I. Gleichgewicht von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak.

Es ist bekannt, dafs Eisen und Nickel bei hoher Temperatur Ammoniakgas rasch und so gut wie vollständig zerlegen. Da nach einer allgemeinen, von OSTWALD herrührenden Überlegung, ein den Reaktionsablauf beschleunigender Katalysator, welcher das Gleichgewicht nicht verschiebt, auch die Gegenreaktion beschleunigen mufs, so läfst sich erwarten, dafs Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über die genannten Metalle bei hoher Temperatur auch rasch zur Bildung von Ammoniak führen mufs. Es ist aber vorauszusehen, dafs die gebildete Menge sehr klein sein wird. Da die Dissoziation des Ammoniaks mit zunehmender Temperatur wächst, so wird man gerne möglichst kalt arbeiten. Dann aber hat man ernstliche Schwierigkeiten, weil das Gleichgewicht sich zu langsam einstellt. Je höher die Temperatur und je kleiner demgemäfs die im Gleichgewicht beständigen Mengen an Ammoniak sind, um so schwerer ist es, sie genügend genau zu bestimmen. Nimmt man ruhende Gase zum Versuch, so werden die Ansprüche an die Einstellungsgeschwindigkeit kleiner, die Ansprüche an die Genauigkeit der Ammoniakbestimmung gröfser, als wenn man strömende Gase benutzt. Diese Erwägungen und daran anschliefsende Versuche haben uns dazu geführt, bei wenig über 1000° C. mit strömendem Gase zu

arbeiten. Praktische Gründe, welche wohl keiner besonderen Erläuterung bedürfen, veranlafsten uns, nicht bei hohen Drucken, sondern bei gewöhnlichem atmosphärischen Drucke zu arbeiten. Bei geringem Drucke liegt das Gleichgewicht der Theorie nach noch ungünstiger. Die Frage nach der Gasmischung, welche zweckmäfsig anzuwenden war, beantwortete sich leicht an der Hand der Beziehung, welche das Massenwirkungsgesetz liefert:

$$\frac{p^3_{H_2} \cdot p_{N_2}}{p^2_{NH_3}} = K.$$

Ist die Summe der Partialdrucke (in Atmosphären) wie in unserem Falle gleich 1 und der Partialdruck des Ammoniaks, wie es unter den von uns gewählten Verhältnissen zutrifft, ungemein klein, so kann man angenähert setzen:

$$\left[\frac{p^3_{H_2} \cdot (1 - p_{H_2})}{K}\right]^{1/2} = p_{NH_3} = \sqrt{\frac{p^3_{H_2} - p^4_{H_2}}{K}}.$$

Die Anwendung der Regeln über Maxima und Minima von Funktionen ergibt, dafs der Partialdruck des Ammoniaks beim Gesamtdruck von 1 Atmosphäre ein Maximum wird, wenn der des Wasserstoffs sehr angenähert $^3/_4$ Atmosphären, der des Stickstoffs ebenso $^1/_4$ Atmosphäre beträgt. Da nun möglichst hohe Amoniakgehalte anzustreben waren, um die an sich kleine Gröfse genau bestimmen zu können, so wurde für die Synthese jenes Stickstoffwasserstoffgemenge gewählt, das bei der Zersetzung des Ammoniakgases entsteht. Damit ergab sich die Versuchsanordnung ohne weiteres. Es wurden zwei Porzellanröhren mit katalysierendem Metall in einen Heizraum gebracht, welcher durch ein eingeführtes Thermoelement in seiner Temperatur kontrolliert wurde. Über die eine Probe des Katalysators wurde reines trockenes Ammoniakgas geführt. Dieses zerfiel und die Zersetzungsprodukte wurden durch ein bekanntes Volumen verdünnter Schwefelsäure geleitet. Nachdem sie diese Säure passiert hatten, wurden sie erneut getrocknet und nunmehr über den zweiten Anteil des Katalysators geführt, welcher sich bei derselben Temperatur befand. In einem Teil der Versuche konnte für beide Rohre derselbe Ofen benutzt werden. Bei einem anderen Teil mufsten aus zufälligen Gründen zwei Ofen verwendet werden. Danach passierten die Gase eine neue Menge titrierter Schwefelsäure, an welche sie Ammoniak abgaben, welches bei dieser zweiten Operation entstand. Stimmt die

›r Zersetzung des Ammoniaks un-
lert bleibende Ammoniakmenge, die
n der ersten Absorptionsflasche
, überein mit der aus N_2 und H_2
bildeten, welche wir in der zweiten
ptionsflasche auffangen, so ist eine
› Gewähr dafür vorhanden, daſs
Gleichgewicht erreicht ist. Denn
Mitwirkung des etwa im Katalysator
denen Stickstoffs müſste einen ein-
›n Einfluſs üben und bewirken, daſs
eiden verglichenen Mengen diffe-
.

Die Anordnung ist in Fig. 1 abge-
. Man erkennt zunächst rechts einen
n, welcher die durch Wärme leicht
zliche Verbindung von Ammoniak
Ammoniumnitrat enthält. Durch
Kupferdraht, den ein seitlicher
ıer erhitzt, findet eine regelmäſsige
ıezufuhr zu der Kolbenwand statt,
nen fortlaufenden Ammoniakstrom
gt. Der durch Ätzkalk getrocknete
ı passiert einen Blasenzähler *A*, der
beweglichen Quecksilbertropfen ent-
und gelangt in eine Porzellanröhre
', welche in dem elektrisch geheizten
liegt. In der Mitte dieser Röhre
len sich einige Flocken Asbest,
nit Salzsäure so weit ausgekocht
›n ist, daſs diese Säure keine Eisen-
ion mehr gibt, dann im Wasserstoff-
e geglüht wiederum mit Salzsäure
öpfend behandelt und schlieſslich
dem Auswaschen mit Wasser und
Trocknen mit Zugabe von etwas
oxyduloxalat in das Rohr gebracht
Bei Versuchsbeginn wird das Eisen
einem Oxalat zunächst im Wasser-
oder im Ammoniakstrome durch

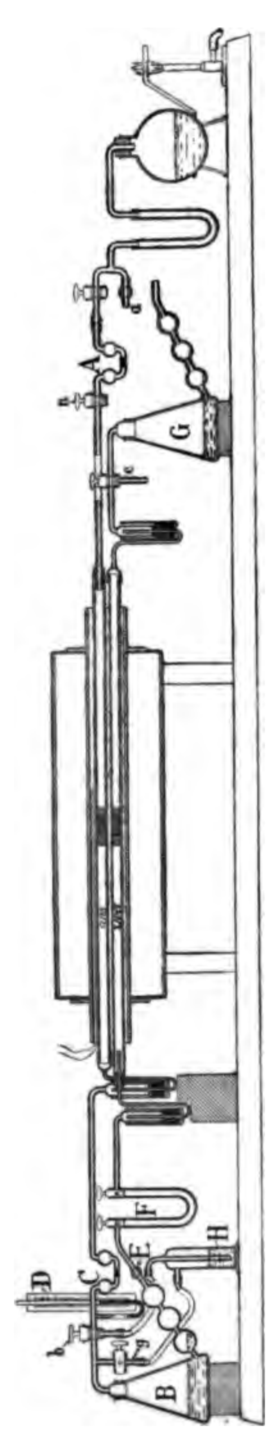


Fig. 1.

Erhitzen reduziert. Das Gas, welches diesen Eisenasbest passiert hat, gelangt nunmehr ohne jede Berührung mit Kautschuk oder Korkteilchen zu der am linken Ende der Zeichnung erkennbaren VOLLHARDschen Absorptionsflasche mit Schwefelsäure *B*. Zur Verbindung dieser Flasche mit dem Ausgang des Porzellanrohres dient eine an die Mündung des Porzellanrohres mit Mennigkitt gesetzte Glasmuffe, die das Gas durch einen (beweglichen) Quecksilberverschlufs, wie er von Ozonversuchen her bekannt ist, weitergelangen läfst. Vor der Absorptionsflasche befindet sich wieder ein Blasenzähler *C*, ein Quecksilbermanometer *D* und aufserdem zwei Hähne, deren Verwendung noch weitere Erläuterung findet. Beim Austritt aus der VOLLHARDschen Flasche passieren die Gase einen Dreiwegehahn *E*, ein Rohr mit Ätzkalk *F* und einen Quecksilberverschlufs, um danach in das zweite, dem ersten völlig gleichartig beschickte Rohr zu treten. Von dort gelangen sie nunmehr wieder mit Vermeidung der Berührung mit Gummi in die zweite VOLLHARDsche Absorptionsflasche *G*, an welche noch ein Gasometer, bezw. ein Experimentiergasrohr zur Bestimmung des durchgehenden Gasquantums angeschlossen wird.

Zu Beginn des Versuches war es offenbar erforderlich, die Luft aus dem Apparat zu verdrängen. Denn wenn auch durch einen Kunstgriff, der noch erwähnt wird, der Inhalt der Eisenasbeströhren stets gegen Luftzutritt geschützt war, so enthielten doch die auf der linken Seite der Zeichnung ersichtlichen Glasapparate nach dem Zusammensetzen sämtlich Luft. Zu dem Ende wurden zunächst die Hähne *a* und *e* so gestellt und durch einen Kautschukschlauch verbunden, dafs ein Teil des entwickelten Ammoniaks durch die eine, ein anderer Teil durch die andere Katalysatorröhre strömte. Der eine Gasstrom trat durch das Schwanzende des Dreiweghahns *E*, der andere durch das Schwanzende des Dreiweghahns *b*, in die Atmosphäre über. (Die Kautschukverbindung von *b* nach *H* war hierbei entfernt). Bei unveränderter Stellung der Hähne wurde nach Verdrängung der Luft angeheizt, darauf das Schwanzende von *b* mit der Waschflasche *H*, der Ausgang dieser Waschflasche mit *g* verbunden, *a* geschlossen und *E* so gestellt, dafs das durch das Rohr eins zuströmende Zersetzungsgas den Weg *b*—*H*—*g*—*B*—*E* machte und durch das Schwanzende von *E* in die Atmosphäre trat, während das Rohrsystem von *E* bis zum Schwanzende von *e* und von dort durch den verbindenden Kautschukschlauch zum Hahn *a* durch die Stellung des Hahns *E* abgeschlossen war. Die Waschflasche *H* ent-

hielt Schwefelsäure, welche das in dem Zersetzungsgas von Rohr eins enthaltene Ammoniak absorbierte, während die Zersetzungsprodukte Stickstoff und Wasserstoff die Absorptionsflasche *B* am linken Ende des Systems ausspülten. War dies erreicht, so wurde der Hahn *E* so gestellt, dafs das Zersetzungsgas durch ihn nicht mehr in die Luft austrat, sondern nach rechts weiter flofs. Zugleich wurde die Verbindung zwischen *e* und *a* gelöst. Das Ammoniak strömte also jetzt durch das Rohr eins zu dem Hahn *b*, von dort durch die Waschflasche *H* und den Hahn *g* zu der Vollhardschen Absorptionsflasche *B* am linken Ende und von dort durch den Hahn *E* und das anschliefsende Ätzkalkrohr *F* zum Katalysatorrohr zwei, von dem es endlich durch das Schwanzende des Hahnes *e* ins Freie gelangte. Nach einer längeren Weile wurde schliefslich der Hahn *b* so gestellt, dafs das Gas nicht mehr durch die Waschflasche *H*, sondern auf direktem Wege zu der Vollhardschen Absorptionsflasche an dem linken Ende gelangte, gleichzeitig wurde der Hahn *g* geschlossen und der Hahn *e* so gestellt, dafs das Gas nicht mehr an seinem Schwanzende in die Luft trat, sondern durch seine Mittelbohrung in die rechtsseitige Vollhardsche Absorptionsflasche *G* gelangte. Durch diese Operation wurde erreicht, dafs erstlich der Zutritt von Luft zum erhitzten Katalysator gänzlich vermieden, zweitens die Absorption der Ammoniakmengen, die zur Bestimmung gelangen sollten, gleichzeitig und zwar erst dann begonnen wurde, wenn das ganze System einen stationären Zustand angenommen hatte und von den Anfangsoperationen herrührende fremde Anteile von Ammoniak aus allen Teilen des Apparates sicher entfernt waren. Als schädlicher Raum weist das System nur das Volumen des kapillaren Glasrohres zwischen den Hähnen *b* und *g* auf, welches besonders darum sehr klein war, weil die Hähne sich dicht beieinander befanden. In allen Fällen waren die Vollhardschen Absorptionsflaschen mit 75 ccm n./50 oder seltener n./100 Schwefelsäure beschickt. Bei Schlufs des Versuches wurde zunächst *b*, *E* und *e* so gestellt, dafs das Gas durch das Schwanzende von *b* ins Freie trat, während der Raum zwischen *E* und *e* abgeschlossen war. Dann wurde die Vollhardflasche *G* abgenommen, die Verbindung zwischen *a* und *e* hergestellt, *e* wieder geöffnet und die beiden Glockenverschlüsse am linken Ausgang der Rohre eins und zwei herausgehoben. Es strömte also jetzt Zersetzungsgas aus beiden Röhren frei in die Atmosphäre. An Stelle der herausgenommenen Glocken wurde nun über die Quecksilbernäpfe ein gemeinsames Schlufsstück gesenkt, der Ofen abgestellt und das in sich geschlossene System

unter Ammoniakdruck erkaltet, worauf die beiden Katalysatorröhren durch die Hähne *e* und *n* rechts abgeschlossen wurden.

Wir führen das Ergebnis der Versuche einzeln an.

I. Dauer 310 Minuten, Überdruck am Manometer vor der ersten VOLHARDschen Flasche zwischen 6 und 25 mm Quecksilber schwankend, Temperatur zu Beginn 870° C. nach 30 Minuten 1005° C., von da ab 1057 mit Schwankungen von ±23° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 5.42 mg Ammoniak, die zweite enthielt 5.24 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 14.509 Liter (0°, 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.00% Wasserstoff (das reine Zersetzungsgas sollte 75.0% Wasserstoff neben 25.0% Stickstoff enthalten). Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.98 Teile, ebensogroſs ist die Ammoniakbildung.

II. Dauer 660 Minuten, Überdruck (siehe I) zwischen 6 und 32 mm Quecksilber schwankend, Temperatur 1037±17° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 3.13 mg Ammoniak, die zweite enthielt 3.06 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 17.948 Liter (0°, 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.0% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.46, ebensogroſs ist die Ammoniakbildung.

III. Es muſste jedes Rohr in einem besonderen Ofen erhitzt werden, da der früher benutzte elektrische Ofen beschädigt war und die beiden anderen verfügbaren Öfen zu eng waren, um beide Katalysator-Röhren zugleich aufzunehmen. Dauer 570 Minuten, Überdruck zwischen 2 und 25 mm Quecksilber schwankend, Temperatur 1024° ± 19° C. in dem Ofen, in welchem das Ammoniak zersetzt wurde, der andere Ofen wich in seiner Temperatur einmal für kurze Zeit um 23° C., sonst nicht mehr als um ± 10° C. ab. Die erste Absorptionsflasche enthielt 1.224 mg Ammoniak, die zweite enthielt 1.581 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 15.706 Liter (0°, 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.7% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.20 Teile, die Ammoniakbildung geht mit 0.26 Teilen auf 1000 Teile etwas darüber hinaus.

IV. Zwei Öfen wie bei III. Der unveränderte Katalysator von III wurde benutzt. Nach dem Versuch III und vor dem Versuch IV ging der Gasstrom bei 1000° 16½% Stunden in derselben Art durch die Rohre, wie während der Versuche selbst. Danach wurden die eigentlichen Versuchsbeobachtungen begonnen. Dauer 610 Minten. Überdruck zwischen 9 und 28 mm Quecksilber schwankend, Temperatur 1010° C. ± 10° C. in dem Ofen, in dem das Ammoniak zerlegt wurde, der andere Ofen wich in seiner Temperatur einmal für kurze Zeit um 35° C. nach oben ab, sonst um weniger und war im Mittel 15° C. wärmer als der erste Ofen. Die erste Absorptionsflasche enthielt 1.33 mg Ammoniak, die zweite enthielt 0.85 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 16.53 Liter (0°, 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.2% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.21 Teile, die Ammoniakbildung bleibt mit 0.14 Teilen auf 1000 Teile etwas dahinter zurück.

V. Die Anordnung blieb unverändert. Der Gasstrom ging ununterbrochen zwischen diesem und dem vorangehenden Versuch 1½ Tage bei 1000° C. durch das System. Danach wurden die eigentlichen Versuchsbeobachtungen begonnen. Dauer 325 Minuten. Überdruck zwischen 5 und

30 mm Quecksilber schwankend, Temperatur 1009 ± 6° C. in dem Ofen, in dem das Ammoniakgas zerlegt wurde, der andere Ofen hatte eine Temperatur von 1005° C. ± 3° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 1.19 mg Ammoniak, die zweite 0.82 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 13.786 Liter (0°, 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.8% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.23 Teile, die Ammoniakbildung bleibt mit 0.16 Teilen auf 1000 Teilen etwas dahinter zurück.

VI. Die Anordnung blieb unverändert. Der Gasstrom ging ununterbrochen zwischen diesem und dem vorangehendem Versuche 20 Stunden bei 1000° C. durch das System. Danach wurden die eigentlichen Versuchsbeobachtungen begonnen. Dauer 405 Minuten. Überdruck zwischen 5 und 20 mm Quecksilber schwankend. Temperatur 1016° C. ± 4° C. in dem Ofen, in dem das Ammoniakgas zerlegt wurde, der andere Ofen hatte eine Temperatur von 1025° C. ± 5° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 0.97 mg Ammoniak, die zweite 0.87 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 16.86 Liter (0°, 760 mm trocken). Die Analyse desselben ergab 74.7% Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen 0.15 Teile, die Ammoniakbildung stimmt mit 0.14 Teilen auf 1000 Teile damit ziemlich genau überein.

VII. Die Anordnung wurde nur insofern verändert als die Zersetzungsröhre zur Bildungsröhre und die Bildungsröhre zur Zersetzungsröhre gemacht wurde. Dauer 390 Minuten. Überdruck zwischen 14 und 35 mm Quecksilber schwankend. Temperatur 1013° C. ± 17° C. in dem Ofen, in dem das Ammoniakgas zerlegt wurde, ebenso im anderen Ofen. Die erste Absorptionsflasche enthielt 0.87 mg Ammoniak, die zweite 0.92 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 11.38 Liter (0°, 760 mm trocken). Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.2 Teile. Die Ammoniakbildung stimmt mit 0.21 Teile auf 1000 Teilen damit ziemlich genau überein.

Das Ergebnis dieser sechs Versuche, von denen die vier letzten eine zusammenhängende Gruppe bilden, da sie mit demselben Eisenasbest durchgeführt sind, ist in der folgenden kleinen Tabelle zusammengefaſst, die schon in unserer vorläufigen Mitteilung abgedruckt wurde.

Versuchsnummer	Übergeleitet. Liter Gas reduziert	Von 1000 Teilen Ammoniak zerfiel nicht	Statt 1000 Teile Ammoniak wurden gebildet
I	14.509	←— 0.98 —→	
II	17.948	←— 0.46 —→	
III	15.706	0.20	0.26
IV	16.530	0.21	0.14
V	13.786	0.23	0.16
VI	16.863	0.15	0.14
VII	11.380	0.20	0.21

Die Ergebnisse des zweiten und vor allem des ersten Versuches fallen aus der Reihe der übrigen heraus. Wir haben bereits in

unserer vorläufigen Mitteilung der Vermutung Ausdruck gegeben, dafs eine langsame nicht umkehrbare Veränderung des Eisens diese Abweichung verschuldet hat. Wir legen deshalb den Ergebnissen des zweiten und vor allem des ersten Versuches bei der Bildung eines Mittelwertes nur geringes Gewicht bei.

Um die Frage weiter zu prüfen, ob etwa eine Änderung in der Wirksamkeit des Eisens bei längerer Wirkungsdauer stattfindet, haben wir mit einer ungemein kleinen Menge Eisenasbest ein sehr grofses Volumen des Gemenges aus drei Raumteilen Wasserstoff und ein Raumteil Stickstoff katalysiert. Wir fanden, dafs die ersten überfliefsenden Anteile des Gases sehr nahezu ebensoviel Ammoniak enthalten als wie die letzten und dafs man dem Gleichgewichte dabei dauernd nahe kommt.

Bei diesem Dauerversuche wurden 220 Liter (feucht unreduziert gemessen) von $^3/_4$ Vol.-Teilen Wasserstoff und $^1/_4$ Vol.-Teilen Stickstoff trocken bei ein wenig mehr als atmosphärischem Drucke über eine Asbestflocke geführt, die nur ein Milligramm Eisen auf sich trug und in einem glasierten Porzellanrohre auf 1005 ± 20^0 C erhalten wurde. Die Gase, welche die Flocke passiert hatten, wurden zeitweise durch titrierte Schwefelsäure geführt und die Ammoniakmengen bestimmt, wie aus dem folgenden Protokoll zu entnehmen ist.

11 Liter gingen durch. Danach lieferten in 13 St. 35 Min. durchgehende 38 Liter 1.292 mg Ammoniak. Der Gasstrom flofs $7^1/_2$ Stunden mit annähernd gleicher Geschwindigkeit weiter. Danach lieferten in 19 St. durchgehende 39 Liter 1.054 mg Ammoniak. Nachdem die Apparatur im Gasstrom erkaltet und 3 Tage kalt darin gestanden, danach wieder angeheizt und ein Volumen von $9^1/_2$ Liter bei 1020^0 C. durchgegangen war, lieferten in 24 St. durchgehende 62.5 Liter 1.693 mg Ammoniak. Nachdem weitere 33.6 Liter in 40 St. bei derselben Temperatur hindurch gegangen waren, lieferten in 32 St. durchgehende 43.7 Liter 1.411 mg Ammoniak.[1] Daraus ergibt sich:

[1] Die innen und aufsen glasierten Porzellanröhren der Berliner Porzellanmanufaktur, welche wir verwendeten, enthielten offenbar ein wenig Eisen in der Glasur, denn die Aufsenglasur des Rohres nahm bei mehrtägigem Verweilen auf hoher Temperatur eine rote, offenbar von Eisenoxyd herrührende Farbe an, während die Innenglasur in dem Stickstoff-Wasserstoffstrome eine graustichige Farbe erhielt. Nach der Angabe der Porzellanmanufaktur war die Glasur bis 1200^0 feuerbeständig. Wir haben eine so hohe Temperatur niemals angewandt und uns auch am Schlufse des hier behandelten Dauerversuchs durch Zerschlagen der Röhre überzeugt, dafs die Innenglasur noch tadellos und die erwähnte Verfärbung derselben sehr geringfügig war. Eine Mitwirkung des Eisens in der Glasur halten wir danach für unwesentlich.

	Geschwindigkeit ccm/sec.	Ammoniak: mg pro Liter Gas
a	0.78	0.033
b	0.67	0.027
c	0.72	0.027
d	0.38	0.032

Man sieht weiter, dafs die 145 Liter, für welche die Ausbeute gemessen wurde, 4.158 mg Ammoniak ergaben. Für die Gesamtmenge von 220 Liter berechnen sich danach 6.2 mg Ammoniak. Das sind, wie angemerkt sei, 20 Mole Ammoniak auf 1 Atomgewicht Eisen. Berechnet man die Ammoniakausbeute auf das Gasvolumen, so findet man sie naturgemäfs etwas kleiner als bei den früher mitgeteilten Gleichgewichtsbestimmungen. Um das Gas durch die winzige Eisenflocke bis zum Gleichgewicht zu bringen, hätte man es jedenfalls erheblich langsamer strömen lassen müssen. Die Abweichung ist übrigens nicht sehr erheblich. Denn die 145 Liter (feucht, nicht reduziert) des angewandten Gases können stöchiometrisch liefern 51 g Ammoniak, und haben 4.158 mgr Ammoniak geliefert. Die Ausbeute beträgt also etwas unter $^1/_{10}$ per mille, während die Gleichgewichtsbestimmungen (Tabelle Versuch 3—7) Werte in der Nähe von 0.2 per mille für das Gleichgewicht ergeben.

Zur Bestätigung der in der Tabelle angegebenen Gleichgewichtswerte haben wir Versuche ausgeführt, bei denen Nickel als Katalysator diente.

Die Anordnung war dieselbe, die wir beim Eisen beschrieben haben. Die Bildungs- und Zersetzungsrohre befanden sich im gleichen Ofen. Das Nickel war im Ofen selbst aus Nickelnitrat durch Wasserstoff reduziert. Als Träger des Nickels diente feinverteilte Kieselsäure, die aus Siliciumchlorid bereitet, mit Nickelnitrat getränkt und dann getrocknet worden war. Das Ergebnis der Versuche war im einzelnen:

I. Dauer 565 Minuten; Überdruck am Manometer vor der ersten VOLLHARDschen Flasche zwischen 7—39 mm Quecksilber schwankend; Temperatur 1006—1042° C., vorübergehend 1068° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 1.156 mg Ammoniak, die zweite enthielt 0.486 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 12.173 Liter. Die Analyse ergab 75.5 % Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von 1000 Teilen Ammoniak 0.25 Teile. Die Ammoniakbildung bleibt mit 0.11 Teilen auf 1000 Teile etwas dahinter zurück.

II. Dauer 450 Minuten, Überdruck am Manometer vor der ersten VOLL-

HARDschen Flasche zwischen 11—43 mm Quecksilber schwankend; Temperatur 1016—1024° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt 2.275 mg Ammoniak, die zweite 1.275 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 12.359 Liter. Die Analyse ergab 72 % Wasserstoff. Danach sind nicht zerfallen von **1000** Teilen Ammoniak **0.485** Teile. Die Ammoniakbildung bleibt mit **0.272** Teilen auf **1000** Teile etwas dahinter zurück.

Bei diesen beiden Versuchen bleibt die Ammoniakbildung hinter dem Zerfall etwas zurück. Dies liegt daran, dafs das Nickel eine viel geringere katalytische Wirkung übt als das Eisen und dafs das Gleichgewicht deshalb nur knapp erreicht wird. Als wir die Nickelkieselsäureschicht, die in den beiden vorigen Versuchen 20 cm Länge hatte, für einen dritten Versuch auf 10 cm Länge verkürzten, erwies sich der Katalysator ganz unfähig, das Ammoniak bis zum Gleichgewicht zu zerlegen.

III. Dauer 480 Minuten; Überdruck am Manometer vor der ersten VOLLHARDschen Flasche zwischen 5—20 mm Quecksilber schwankend; Temperatur 1012—1029° C. Die erste Absorptionsflasche enthielt **50.014** mg Ammoniak, die zweite 1.122 mg Ammoniak. Der Gasrest betrug 20.235 Liter.[1]

Wir schliefsen aus den mitgeteilten Ergebnissen, dafs Ammoniak bei 1020° C. mit seinen Zerfallsprodukten unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht ist, wenn von 1000 Molen Ammoniak 999.76 zerfallen sind. Die Partialdrucke der drei Gasbestandteile werden darnach im Gleichgewichte bei dieser Temperatur betragen $p_{H_2} = 0.75$ Atmosphären, $p_{N_2} = 0.25$ Atmosphären, $p_{NH_3} = 0.12 \cdot 10^{-3}$ Atmosphären. Daraus ergibt sich

$$k_{(1020)} = \frac{0.25^{1/2} \cdot 0.75^{3/2}}{0.12 \cdot 10^{-3}} = \frac{324.76}{0.12} = \mathbf{2706}.$$

Um das Ergebnis beurteilen zu können, wollen wir die freie Energie der Ammoniakbildung als Funktion der Temperatur darzustellen versuchen. Auf den gleichen Versuch des Herrn JÜPTNER

---

[1] Gelegentlich dieser Versuche haben wir auch einmal bei viel niederer Temperatur ein Gemenge von 1 Teil Stickstoff und 3 Volumenteilen Wasserstoff unter ganz gleichen Bedingungen über die 20 cm lange Schicht des Nickelkatalysators gehen lassen. Die Dauer des Versuches war 480 Minuten; die Temperatur betrug ca. 630° C. Der Gasrest machte 9.92 Liter aus. Die Ammoniakbildung betrug 1.326 mg NH_3, entsprechend 0.352 pro Mille der möglichen Menge. Das Gleichgewicht liegt bei dieser Temperatur bei einem wesentlich höheren Ammoniakgehalt als dem erreichten. Das Versuchsergebnis lehrt im Zusammenhange mit dem Resultate des Versuches III, dafs bei einer erheblich unter 1000° C. gelegenen Temperatur das Nickel seine katalytische Wirkung auf die Ammoniakbildung nur äufserst träge ausübt.

von Jonstorf haben wir in unserer vorläufigen Mitteilung hingewiesen[1]. Ein sichtlicher Ableitungsfehler des genannten Gelehrten, dessen Beseitigung nur die Konstante des Ausdruckes berührte, wurde berichtigt. Die Benutzung der Formel unterblieb, weil eine der Grundlagen, nämlich die spezifische Wärme des Ammoniaks bei hohen Temperaturen, nicht sicher genug erschien. Im übrigen wurde gegen den Ausdruck kein Einwand erhoben.

Nachträglich finden wir, dafs Herr v. Jüptner in die numerischen Rechnungen seiner eben angezogenen letzten Mitteilung[2] in nicht gleich erkennbarer Art einen Fehler hineingebracht hat. Während er nämlich früher den Unterschied der spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe, durch dessen Berücksichtigung er Bodländers[3] Rechnungen über die freie Energie der technisch wichtigen Gasreaktionen zu verbessern bestrebt war, als den Unterschied bei konstantem Drucke verstand, ist in seiner letzten Mitteilung stillschweigend der Unterschied bei konstantem Volumen in die numerische Rechnung eingestellt. Waren die früheren Rechnungen der Berichtigung bedürftig, weil die Vorzeichen des beredeten Unterschiedes unrichtig war, so sind es die neueren wegen dieser Vertauschung der spezifischen Wärmen bei konstantem Drucke gegen solche bei konstantem Volumen.

Was die theoretische Grundlage der Berechnung anlangt, so läfst sie sich in der verschiedensten Art geben. Bezeichnen wir mit $\mu', \mu'', \mu''' \ldots$ die Molekülzahlen der betrachteten Reaktion, wobei diejenigen negativ zu nehmen sind, die den verschwindenden Stoffen angehören, und diejenigen, die den entstehenden angehören, positiv also z. B.

$$\begin{gathered} 3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3 \\ \mu' = -3 \qquad \mu'' = -1 \qquad \mu''' = +2, \end{gathered} \tag{1}$$

bezeichnen wir weiter mit A die maximale Arbeit beim isotherm-reversiblen Vorgang, mit R die Gaskonstante, mit T die absolute Temperatur, mit ln den natürlichen und mit log den dekadischen Logarithmus, schliefslieh mit $c', c'', c''' \ldots$ die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in Molen pro Liter und mit $p', p'', p''' \ldots$ ihre Partialdrucke in Atmosphären, so kann man bekanntlich mit gleichem Rechte setzen:

[1] *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 111.

[2] *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 235.

[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 833.

$$A = RT \ln k - RT \Sigma \mu' \ln c' \quad (2)$$

oder

$$A = RT \ln k - RT \Sigma \mu' \ln p', \quad (3)$$

indem man unter k die Gleichgewichtskonstante versteht.[1] Der von uns angegebene Wert entspricht dem Ausdrucke (3). Will man den Einflufs der Temperatur darstellen, so mufs man $\ln k$ im Falle der Formel (2) als Funktion der Wärmetönung und der Temperatur bei konstanten Konzentrationen d. h. bei konstantem Volumen, im Falle (3) als Funktion der Wärmetönung und der Temperatur bei konstanten Drucken ausdrücken. Im ersteren Falle ist

$$\ln k = \text{konst.} = \int \frac{Q_{(v,T)}}{RT^2} dT, \quad (4)$$

im zweiten

$$\ln k = \text{konst.} + \int \frac{Q_{(p,T)}}{RT^2} dT. \quad (5)$$

Es ist also im ersten Falle mit der Wärmetönung bei konstantem Volumen, im zweiten mit der Wärmetönung bei konstantem Druck zu rechnen, worauf VAN'T HOFF[2] besonders aufmerksam macht. Drückt man den Unterschied der mittleren spezifischen Wärmen (zwischen 0^0 und T) des verschwindenden und entstehenden Systems bei konstantem Volumen durch $\varrho'_v + \varrho'' T$ und bei konstantem Druck durch $\varrho'_p + \varrho'' T$ aus, so ist[3]

$$Q_{(v,T)} = Q_0 + \varrho'_v T + \varrho'' T^2 \quad (6)$$

$$Q_{(p,T)} = Q_0 + \varrho'_p T + \varrho'' T^2 \quad (7)$$

und das Integral von (4) bezw. (5) wird

$$A = Q_0 - \varrho'_v T \ln T - \varrho'' T^2 - \Sigma \mu' \ln c' + \text{konst.}\ T \quad (8)$$

$$A = Q_0 - \varrho'_p T \ln T - \varrho'' T^2 - \Sigma \mu' \ln p' + \text{konst.}'\ T. \quad (9)$$

HABER und BRUNER[4] haben die Formel (9) in einem Falle benutzt, in welchem die Reaktion bei konstantem Drucke verlief.

---

[1] Deren Wert in (2) und (3) natürlich im allgemeinen — wenn nicht $\Sigma \mu' =$ Null ist — numerisch verschieden ist.

[2] VAN'T HOFF, Vorlesungen, II. Aufl., (1901), Heft 3, 84.

[3] NERNST, Theoretische Chemie, IV. Aufl., (1903), 584.

[4] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 710.

HABER und TOLLOCZKO[1] die Formel (8) für einen Fall entwickelt, bei welchem die äufsere Arbeit als verschwindend klein angesehen werden konnte. Man erhält Formel (9) aus Formel (8) durch eine einfache Umformung, indem man für c' den Wert p' / RT einführt. Die Formel (9) ist im wesentlichen identisch mit dem von LE CHATELIER[2] bei seinen Dissoziationsversuchen benutzten Ausdruck.

Sie findet sich ferner ähnlich ($\varrho'' = O$) bei PLANCK[3] und läfst sich leicht durch einen Kreisprozefs gewinnen.[4] Für $\Sigma \mu' = O$ wird (8) und (9) identisch, indem zugleich der Unterschied von ϱ'_v und ϱ'_p verschwindet.

Für unseren Fall ist die Formel (9) anzuwenden. Schwierigkeiten bereitet dabei die Auswertung des Ausdruckes $\varrho_p' + \varrho'' T$. Beziehen wir alle Werte auf die halbierte Formel

$$^3/_2 H_2 + {}^1/_2 N_2 \rightleftarrows NH_3,$$

so beträgt die Wärmetönung bei konstantem Druck und gewöhnlicher Temperatur 12000 cal. und für die Gröfse $\varrho_p' + \varrho'' T$ ist die Summe der mittleren spezifischen Wärme von $^3/_2$ Molen H_2 + $^1/_2$ Mol N_2 abzüglich der mittleren spezifischen Wärme von ein Mol NH_3, beide bei konstantem Drucke, einzusetzen. Dafs Wasserstoff und Stickstoff die gleiche spezifische Wärme haben, steht fest. Nach den Beobachtungen von LANGEN kann man für Temperaturen bis 1700° die mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck für das Mol $6.64 + 0.0006\, T$ setzen.[5]

Die mittlere spezifische Wärme des Ammoniaks ist hingegen unsicher. Wir wollen die WIEDEMANNschen[6] Werte in WÜLLNERS[7] Berechnung benutzen. Danach ist die wahre spezifische Wärme des Ammoniaks pro Mol bei konstantem Druck und 0° = 8.54 cal. bei 100° 9.07 cal. und 200° 9.59 cal. Aus diesen Zahlen kann man

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **41** (1901), 407.

[2] LE CHATELIER, *Annales des mines* **13** (1888), 260.

[3] PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik Leipzig (1897), 205.

[4] Vergl. HABER, Thermodynamische Vorlesungen über techn. Gase, 1905.

[5] LANGEN, Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 8, (1903), S. 1—54.

[6] SCHREBER, *Dingler Polytechn. Journ.* **318** (1903), 435 berechnet aus LANGENS Daten den Wert etwas abweichend und zwar näher an der von MALLARD und LE CHATELIER aus Sprengstoff-Versuchen abgeleiteten Zahl. Für unsere Zwecke kommt auf den Unterschied nicht viel an.

[7] WÜLLNER, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. II, S. 529, Leipzig 1896, (5. Aufl.)

durch Extrapolation die mittlere spezifische Wärme (bei konstantem Drucke) des Ammoniaks pro Mol ableiten zu $7.1 + 0.0026\,T$. Damit findet man dann leicht

$$\varrho_p' + \varrho'' T = 6.18 - 0.0014\,T.$$

Mit Hilfe dessen ergibt sich die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte zu 10329 cal. und man erhält für die freie Energie der Ammoniakbildung:

$$A = 10329 - 14.21\,T \log T + 0.0014\,T^2 + 4.56\,T \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}} + \text{konst. } T.$$

Aus unserem experimentellen Befund folgt für $\frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}}$ der Wert 2706 bei $T = 1293^0$ (absolut) und $A = 0$. Mit Hilfe dieses Wertes läfst sich die Konstante bestimmen, so dafs man schliefslich erhält

$$A = 10329 - 14.21\,T\,(\log T - 1.35) + 0.0014\,T^2 + 4.56\,T \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}}.$$

Indem man in diesem Ausdrucke für T verschiedene Werte einsetzt und dabei $A = 0$ nimmt, erhält man die Gleichgewichtszusammensetzung von Gemischen aus Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen. Nimmt man die Bedingungen hinzu, dafs der Gesamtdruck der drei Gase eine Atmosphäre betragen soll und dafs die Mengen von Wasserstoff und Stickstoff die stöchiometrischen sein sollen, so sind die Gasmischungen eindeutig bestimmt. Die folgende kleine Tabelle gibt das Ergebnis solcher Ausrechnungen.

Temperatur in °C.	Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung		
	Vol.-% H_2	Vol.-% N_2	Vol.-% NH_3
27	1.12	0.37	98.51
327	68.46	22.82	8.72
627	74.84	24.95	0.21
927	75	25	0.024
1020	75	25	0.012

Wir schliefsen aus diesen Zahlen zunächst, dafs der Mangel genau konstanter Temperatur bei unseren Versuchen unerheblich war. Denn in der Nähe von 1000° ändert sich, wie man aus den

Zahlen der Tabelle entnimmt, das Gleichgewicht nur langsam mit der Temperatur, und die Ungenauigkeit der Ammoniakbestimmung wiegt schwerer als eine Temperaturschwankung. Ebenso unerheblich ist, wie man sich leicht rechnerisch überzeugt, der Einfluſs kleiner Druckschwankungen. Weiter aber folgt aus unserer Tabelle, daſs von beginnender Rotglut aufwärts kein Katalysator mehr als Spuren Ammoniak bei der günstigsten Gasmischung erzeugen kann, wenn man bei gewöhnlichem Drucke arbeitet. Auch bei stark erhöhtem Druck bliebe die Lage des Gleichgewichts stets eine sehr ungünstige. Wenn man praktische Erfolge mit einem Katalysator erreichen will, so darf man seine Temperatur nicht wesentlich über 300° C. steigen lassen. Der Vorgang der Ammoniakbildung hat im Helmholtzschen Sinne[1] eine besonders hohe „latente Wärme". Die spezifische Wärme der am Umsatz beteiligten Stoffe nimmt bei der Reaktion der Ammoniakbildung sehr stark ab, und von der groſsen Menge freiwerdender Reaktionswärme ist darum bei hoher Temperatur der gröſste Teil der isothermen Verwandlung in Arbeit unfähig. Die Unsicherheit der Zahlen über die spezifische Wärme des Ammoniaks, welche durch Extrapolation gefunden ist, bildet eine zurzeit unvermeidliche Quelle der Unsicherheit. Es ist aber anzunehmen, daſs sich an den beiden gezogenen Schlüssen nichts wesentlliches ändern wird, wenn genauere Zahlen für diese Gröſse künftig ermittelt werden.[2]

II. Ammoniakbildungen mit Zwischenreaktionen.

Wir haben nun weiter das Verhalten des Mangans und des Calciums unter der Einwirkung von Stickstoff und Wasserstoff geprüft, um zu erkennen, wie die eingangs erwähnten Zwischenreaktionen verlaufen.

a) Versuche mit Calciumverbindungen.

Das verwendete Calcium entstammte den „Elektrochemischen Werken" in Bitterfeld. Das Vorratsstück stellte einen massiven Block dar, von welchem mit Hilfe der Bohrmaschine unter einer Petroleumdecke dünne Späne abgedreht wurden. Diese Späne wurden

---

[1] Vorlesungen, Band VI (herausgegeben von Richarz, Leipzig 1903), S. 287.

[2] Wegen der theoretischen Behandlung dieses Falles und verwandter Fälle, vergleiche man Haber, Thermodynamische Vortrage über technische Gase, (1905).

mit niedrigsiedendem Petroläther von dem Erdöl befreit, unter dem sie aufbewahrt waren und in einem Porzellanschiffchen in ein zweiseitig glasiertes Porzellanrohr geschoben, welches elektrisch auf passende Temperatur geheizt und mit sorgfältig durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Stickstoff oder Wasserstoff durchströmt werden konnte. Der trockene Gasstrom entfernte bei gelinder Wärme die Reste anhaftenden Ligroins und erzeugte Nitrid bezw. Hydrür. Die Gase, welche über das Schiffchen gegangen waren, wurden beim Austritt aus dem Porzellanrohr auf Ammoniak untersucht. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement bestimmt.

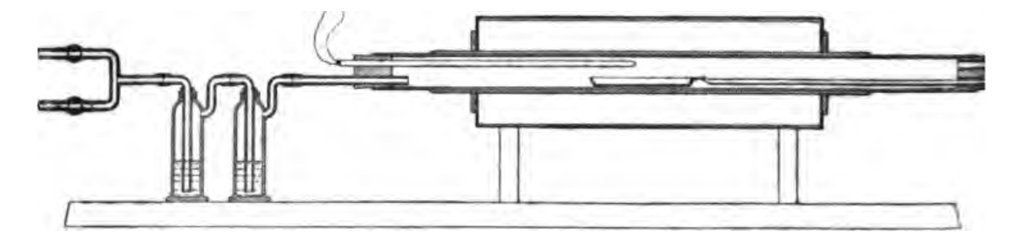


Fig. 2.

Das benutzte Porzellanrohr ragte aus der elektrischen Heizvorrichtung bei allen Versuchen soweit hervor, daſs das eine Ende auf eine längere Strecke Zimmertemperatur behielt. Mit Hilfe eines dünnen Porzellanstabes, der ein Platinhäkchen an der Spitze trug, konnte das Schiffchen bequem aus der geheizten Zone in das kalte Rohrstück gezogen werden, ohne daſs das Rohr geöffnet und der feuchten Zimmerluft Zutritt gestattet wurde. Nachdem der Schiffcheninhalt in dieser Zone erkaltet war, lieſsen sich Proben des Schiffcheninhalts bei raschem Öffnen des Rohres entnehmen, ohne daſs der unvermeidliche Zutritt von ein wenig feuchter Zimmerluft erhebliche Störungen bedingt hätte. Diese Proben wurden analysiert.

Es ist bekannt, daſs über konzentrierte Schwefelsäure getrocknete Gase bei Zimmertemperatur noch $^1/_4$ mg H_2O pro 100 l[1] enthalten. Diese Menge ist indes so klein, daſs sie für unsere Versuche nicht beachtet werden brauchte; es erschien auch nicht rätlich, ihre Entfernung mit Phosphorpentoxyd anzustreben, da der Nutzen sehr geringer Spuren von Wasserstoff in einem verwandten Falle erst

[1] Morley, *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 24 (1885), 541 u. 27 (1888), 1.

unlängst von MOISSAN[1] festgestellt wurde. Erheblichen Feuchtigkeitsgehalt der Gase kann man nicht sorgfältig genug ausschliefsen, wenn man grobe Störungen vermeiden will.

Die Anordnung des Apparates ist in Figur 2 dargestellt. Figur 3 erläutert die zur Analyse verwendete Vorrichtung. Man erkennt in derselben ein Glastiegelchen, das mit Hilfe einer gasdichten Glasführung beweglich ist. Der Glastiegel nimmt die im geschlossenen Wägeglas zuvor gewogene Substanzprobe auf, welche durch den Wasserdampf zersetzt wird, den die aus verdünnter Schwefelsäure bestehende Beschickung bei gewöhnlicher Temperatur abgibt. Das entstehende Wasserstoffgas sammelt sich bei dem mehrere Stunden beanspruchenden Vorgang in der angeschlossenen grofsen Gasbürette, während die entstehende Ammoniak von der verdünnten Schwefelsäure aufgenommen wird, welche das Glastiegelchen umgibt und die Gewäfswände befeuchtet. Zum Schlusse wird das Zersetzungsgefäfs vollständig mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und dadurch der gesamte Gasinhalt in die Bürette hinübergedrängt. Die Sammelbürette enthält dann neben dem entbundenen Wasserstoff das Volumen an Luft, welches sich ursprünglich im Zersetzungsgefäfs befand. Diese Luftmenge ergibt sich leicht aus einer Bestimmung des Sauerstoffs im gesammelten Gase. Der entbundene Wasserstoff wurde ebenfalls volumetrisch bestimmt und sein Gewicht mit Hilfe der beobachteten Daten für Druck und Temperatur abgeleitet. Aus der Säure im Zersetzungsgefäfs wurde das Ammoniak nach dem Übersättigen mit Alkali abgetrieben und titrimetrisch bestimmt. Aus der Wasserstoff- und der Ammoniakbestimmung berechnete sich der Gehalt der untersuchten Substanz an Ca_3N_2 und CaH_2, wenn metallisches Calcium in der Probe nicht mehr anwesend war. Die Differenz zwischen dem Gewicht angewandter Substanz und dem Gewicht an Ca_3N_2 und CaH_2 stellte Ätzkalk dar, dessen Entstehung bei den Operationen der Probenahme nie ganz vermieden werden konnte.

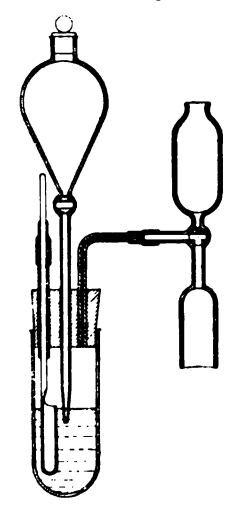


Fig. 3.

[1] Vortrag auf dem V. internationalen Kongrefs für angewandte Chemie Berlin 1903, Kongrefsbericht, Bd. I, S. 82.

Es liefs sich zunächst qualitativ prüfen, bei welchen Temperaturen Wasserstoff nach der Gleichung

$$Ca_3N_2 + 6H_2 = 3CaH_2 + 2NH_3 \qquad (10)$$

unter Atmosphärendruck aus Calciumnitrid merkliche Mengen Ammoniak entband. Unterhalb dieser Temperatur kommen Zwischenreaktionen des Calciums für die Ammoniakbildung aus den Elementen nicht in Betracht. Diese Versuche waren durch andere zu ergänzen, bei denen die Reaktionsmöglichkeit

$$3CaH_2 + 2N_2 = Ca_3N_2 + 2NH_3 \qquad (11)$$

in analoger Art untersucht wurde. Als Kennzeichen der Ammoniakbildung diente das Blauwerden eines kleinen Streifchens befeuchteten roten Lakmuspapieres, das in einem engen Röhrchen von den aus dem Heizraum austretenden Gasen bespült wurde. Dieser Streifen wurde jeweils mehrere Minuten lang beobachtet. Er läfst Ammoniakmengen leicht erkennen, die der titrimetrischen Bestimmung (mit $^1/_{100}$ *n*-Säure) noch entgehen. Das Ergebnis dieser Versuche war ein einfaches: Aus Calciumnitrid und Wasserstoff entstand von 600° aufwärts Ammoniak. Dies entspricht der Angabe Moissans, welcher bei Rotglut und höherer Temperatur Ammoniakbildung beobachtete. Aus Calciumhydrür und Stickstoff entstand hingegen keine nachweisliche Menge Ammoniak. Wesentlich über 900° kann man bei Gegenwart von Calciumnitrid nicht wohl längere Zeit arbeiten, weil diese Substanz dann schmilzt und verdampft. Zur Erläuterung für das Verhalten des Calciumhydrürs im Stickstoffstrome führen wir eine kleine Zahlenreihe an. Das verwendete Calciumnitrid war bereitet worden, indem Calcium eine halbe Stunde im Stickstoffstrome auf 660° erhitzt, die abgekühlte Masse im Mörser zerrieben und danach erneut eine halbe Stunde auf 850° im Stickstoffstrom erhitzt worden war. Sie enthielt nach der Analyse 90.92 °/$_0$ Ca_3N_2 und 3.24 °/$_0$ Ca (Rest CaO).

Angewandt: 0.0936 g Substanz.

Gefunden: Wasserstoffgas 2.3 ccm von 27.5° u. 750.1 mm feucht, Ammoniak: 1.15 ccm $^1/_1$ n. Berechnet wurde auf Calcium statt auf Calciumhydrür da die Substanz niemals dem Wasserstoff ausgesetzt worden war.

Die Masse wurde im Wasserstoffstrome bei langsam steigender Temperatur erhitzt

Zeit in Minuten	Temperatur in ° C.	Ammoniakbildung
0	490	nicht merklich
15	490	"
30	555	"
35	600	Spur
45	675	deutlich
53	735	erheblich
60	755	"
75	790	"
85	805	sehr erheblich
110	810	"
150	820	"
165	820	"

Wir haben uns mehrfach überzeugt, dafs die Ammoniakbildung aus Calciumnitrid und Wasserstoff nicht von Feuchtigkeitsspuren herrührt. Am beweisendsten erscheint der Umstand, dafs ein Gemenge von Nitrid und Hydrür wohl mit Wasserstoff, aber nicht mit Stickstoff Ammoniak gibt. Das Ausbleiben der Ammoniakbildung im Stickstoffstrome haben wir haben zunächst an einer Masse studiert, die 47.8 % Ca_3N_2 (0.2133 g lieferten 1.5 ccm $^1/_1$ *n* NH_3) und 28.6 % CaH_2 (0.2133 g lieferten 33.13 ccm H_2) neben Ätzkalk enthielt und im Stickstoffstrome fast auf 1000° C. erhitzt wurde. Der später mitgeteilte Dauerversuch bei 800° lehrt das Gleiche. Ungleicher Wassergehalt des Stickstoffs und Wasserstoffs waren ausgeschlossen, da beide Gase dieselben Trockenflaschen (Fig. 2) passierten. Gelegentlich irreführend ist der Umstand, dafs man in den ersten Momenten nach Einführung der Substanz in den Heizraum eine Ammoniakentwickelung wahrnimmt, wenn das Schiffchen zur Entnahme einer Substanzprobe zuvor an die Luft gebracht war. Es haftet dann immer eine kleine Menge Luftfeuchtigkeit an der Masse, sei es gebunden als Kalkhydrat an Ätzkalkpartikeln, sei es adsorbiert an der Wand des Schiffchens. Auch sei angemerkt, dafs sich bei längerer Versuchsdauer die beim Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht entfernten letzten Feuchtigkeitsspuren dadurch verraten, dafs auf der Substanz an der dem Gaszutritt zugewandten Seite ein weifser Hauch von Kalk auftritt. Die weifse Farbe des Kalks hebt sich so deutlich ab, dafs man die kleinsten Mengen desselben erkennt. Da nach der früher angezogenen Angabe Schwefelsäure in 100 l Gas 0.25 mg Wasser zurückläfst, so müssen

0.078 mg Ätzkalk beim Überleiten von 10 l entstehen, was zur Erklärung jenes feinen Anfluges völlig zureicht.

Dafs die Einwirkung des Wasserstoffs auf Calciumnitrid merklich Ammoniak liefert, die Einwirkung von Stickstoff auf Calciumhydrür aber nicht, findet eine einfache Deutung, wenn wir die Beziehungen vergleichen, die im Falle der Gleichgewichtsherstellung gelten müssen. Bei der Einwirkung des Stickstoffs auf Calciumhydrür wird der abziehende Gasstrom im Gleichgewichte zu 99 % und darüber aus Stickstoff bestehen, dem etwas Wasserstoff (aus dem Hydrür) und Ammoniak beigemengt ist. Im Falle der Einwirkung von Wasserstoff auf Calciumnitrid wird das abgehende Gas unter gleichen Bedingungen zu 99 % und darüber aus Wasserstoff nebst etwas Stickstoff (aus dem Nitrid) und Ammoniak bestehen. Nun gilt für den Zusammenhang des Ammoniakpartialdruckes und des Wasserstoffpartialdruckes nach früherer Darlegung

$$\frac{(p_{H_2})^3 - (p_{H_2})^4}{K} = p^2_{NH_3}. \qquad (12)$$

Nehmen wir den Partialdruck des Wasserstoffs einmal zu 0.99 Atmosphären, das andere Mal zu 0.01 Atmosphären, so finden wir für die dem Gleichgewichte entsprechhenden Ammoniakkonzentrationen das Verhältnis

$$\frac{p'_{NH_3}}{p''_{NH_3}} = \sqrt{\frac{0.99^3 - 0.99^4}{0.01^3 - 0.01^4}} \sim 100.$$

Beim Stickstoffüberleiten über ein Hydrür wird also das Gleichgewicht in den abziehenden Gasen nach diesem Beispiel bei hundertfach kleineren Ammoniakgehalten erreicht als beim Wasserstoffüberleiten über ein Nitrid. Da nun gemäfs unseren Gleichgewichtsbestimmungen und Rechnungen, bei allen Temperaturen, bei denen überhaupt Ammoniakbildung nachzuweisen war (Tabelle S. 361), das Gleichgewicht zwischen Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak bei sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen liegt, so kann nicht überraschen, dafs die Ammoniakbildung aus Hydrür und Stickstoff unter der Schwelle des analytischen Nachweises bleibt.

Diese theoretische Darlegung setzt die Umkehrbarkeit der Zwischenreaktion bereits voraus. Wir haben dieselbe bewiesen, indem wir feststellten, dafs die Reaktion

$$3CaH_2 + N_2 \rightleftarrows Ca_3N_2 + 3H_2 \qquad (13)$$

je nachdem man Stickstoff oder Wasserstoff überleitet, abwechselnd in beiden Richtungen verläuft. Dabei zeigte sich eine Konplikation. Bilden die beiden festen Stoffe je eine selbständige Phase, so kann es beim Gesamtdrucke von einer Atmosphäre bei jeder Temperatur nur eine Mischung von Stickstoff und Wasserstoff geben, welche die Substanz unverändert läfst. In jedem anderen Falle wird die Reaktion in der einen oder anderen Richtung fast vollständig verlaufen. Die Beobachtung ergab, dafs man weder mit reinem Stickstoff aus dem Hydrür vollständig zum Nitrid gelangt, noch mit nahezu reinem Wasserstoff vom Nitrid vollständig zum Hydrür. Calciumhydrür und -Nitrid sind also nicht selbständige Phasen. Bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf Nitrid bleibt die Umwandlung in Hydrür stets sehr unvollständig. Umgekehrt ist die Verwandlung des Hydrürs in Nitrid durch Stickstoff eine weitgehende.

Einschlüsse unveränderten Materials spielen bei der Unvollständigkeit der Reaktion jedenfalls keine wesentliche Rolle. Zwar ist das Nitrid, welches viel leichter als das Hydrür schmilzt, geneigt zu Brocken zusammen zu sintern. Aber diese Brocken sind bei 900° noch durchaus porös und werden, wie der Augenschein lehrt, durch die ganze Masse hindurch chemisch verändert. Denn während sie nach der Behandlung im Stickstoffstrome durch und durch dunkelbraun sind, zeigen sie sich nach der Behandlung im Wasserstoffstrome in ihrer ganzen Masse hellgelb, wie man beim Zerdrücken leicht erkennt. Die fast weifse Farbe des Calciumhydrürs, die man immer beobachtet, wenn man Calciummetall mit Wasserstoff behandelt, nehmen sie niemals an. Es ist ferner zu bemerken, dafs auch bei niedrigerer Temperatur (800°), wo das Zusammensintern zu Brocken nicht eintritt, die Umsetzung ähnlich unvollständig wie bei 900° ist.

Wir haben zuvor den Stickstoff als rein, den Wasserstoff als annähernd rein bezeichnet. Der Stickstoff war aus Luft gewonnen, die durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit wurde. Von Wasserstoff war das Gas sicherlich frei, da es zur Vorsicht auch über glühendes Kupferoxyd geführt war. Gelegentlich haben wir $^1/_2$ Liter des über glühendes Kupferoxyd und Kupfer geführten Gases durch 10 ccm gesättigten Barytwassers geführt und festgestellt, dafs keine Trübung auftrat. Das Gas enthielt also auch keine Kohlensäure. Sein Gehalt an Argon kommt hier füglich nicht in Betracht. Unser Wasserstoff hingegen war nicht frei von

Stickstoff, da er aus Aluminium und (lufthaltiger) Natronlauge entwickelt war. Von Sauerstoff war er durch Überleiten über glühendes in einer Porzellanröhre erhitztes Platin befreit, aber den Stickstoff, den er in kleiner Menge aus der Entwickelungsflüssigkeit mitnahm, behielt er bei dieser Operation wie beim anschliefsenden Trocknen durch konzentrierte Schwefelsäure naturgemäfs bei. Um die Gröfsenordnung dieses Stickstoffgehaltes festzustellen, haben wir gelegentlich 257 ccm des Wasserstoffs nach der Methode von JÄGER verbrannt. Die Analyse ergab mit den erforderlichen Korrekturen[1] 0.8 ccm unverbrannten Gasrest d. i. Stickstoff, also 0.31 % dieser Verunreinigung.

Zur Feststellung des durch unseren Wasserstoff verwandelbaren Anteiles an Nitrid wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Die Ausgangssubstanz enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 12.1 Teile CaH_2. Wasserstoff wirkte 4 Stunden bei 520—570° C.; das Produkt enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 15.9 Teile CaH_2. Wasserstoff wirkte weiter 2 Stunden bei 720—770° C.; das Produkt enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 17.55 Teile CaH_2.

2. Das schwach calciumhaltige Nitrid mit dem die auf S. 361 mitgeteilten Beobachtungen im Wasserstoffstrom gemacht waren, und das danach noch 90 Minuten gegen 800° C. im Wasserstoffstrom gehalten worden war, enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 14.9 Teile Hydrür.[2]

3. Calciumnitrid aus aus Calciummetall bei 880° C. im Stickstoffstrom bereitet, enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 3.5 Teile Ca. Wasserstoff wirkte 3 Stunden bei 800—830° C., das Produkt enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 15.3 Teile CaH_2. Wasserstoff wirkte weiter 10 Stunden bei 820—770° C., das Produkt enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 14.2 Teile CaH_2. Wasserstoff wirkte weiter 6½ Stunden bei 885° C., das Produkt enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 13.9 Teile CaH_2. Wasserstoff wirkte weiter 6¼ Stunden bei 885—910° C. (1 Stunde in der Mitte des Versuchs bei 950° C.), das Produkt enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 13.95 Teile CaH_2.

4. Calciumnitrid wurde aus Metall und Stickstoff bei 870° bereitet und das Produkt eine Stunde auf 820° C. im Wasserstoffstrom erhizt, es enthielt auf 100 Teile Ca_3N_2 14.5 Teile CaH_2.

---

[1] JÄGER, *J. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorgung* 41 (1898), 764. In der Bürette verblieb 0.4 ccm N_2. Das Röhrchen enthielt vor der Verbrennung 1.62 ccm Luft (1.30 ccm N_2) und 0.88 ccm CuO, nach der Verbrennung enthielt das Röhrchen 1.69 ccm N_2 woraus obiges Ergebnis folgt.

[2] Zur Bestätigung der früher mitgeteilten Angaben über das Verhalten des Hydrürs zu Stickstoff führen wir noch an, dafs diese Masse 5 Stunden im Stickstoffstrome bei langsam von 830° bis 880° steigender Temperatur erhitzt wurde. Dabei war Ammoniakentwickelung mit Ausnahme der ersten Minuten, wo mit der Probe eingebrachte Feuchtigkeit zugegen war, nicht nachweisbar. Das gelbe Hydrür wurde vollständig braun.

Aus diesen Angaben entnimmt man, dafs auf 15 Teile entstehendes Hydrür etwa 100 Teile unverändertes Nitrid zurückbleiben, anders ausgedrückt kann man sagen, dafs auf 2 Mole unverändertes Calciumnitrid etwa ein Mol Calciumhydrür in dem Reaktionsprodukte kommt. Die Temperatur ändert das Verhältnis zwischen ca. 550° und 950° nicht erheblich. Diese partielle Umwandlung ist, wie der erste Versuch lehrt schon gegen 550° im Wasserstoffstrom, in einigen Stunden erreicht. Eine kleine Unsicherheit der analytischen Daten schreibt sich daher, dafs sich die bei der Entnahme und Hantierung der Probe unvermeidlich zutretende kleine Menge von Luftfeuchtigkeit auf die beiden zersetzlichen Verbindungen in zufälliger Art verteilt.

Wir haben schon früher bemerkt, dafs die Umwandlung des Calciumhydrürs in Nitrid nicht ganz quantitativ verläuft. Da nun die umgekehrte Verwandlung von Nitrid mit Wasserstoff, wie wir eben gesehen haben, ziemlich frühe zum Stehen kommt, so schiebt die abwechselnde Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff auf ein Calciumhydrürnitridgemenge die relativen Mengen beider Verbindungen nur um kleine Beträge hin und her. Das im ersten Versuche der soeben mitgeteilten Versuchsgruppe benutzte Ausgangsmaterial, welches auf 100 Teile Calciumnitrid 12.1 Teile Hydrür enthält, kann zur Erläuterung dieser Verhältnisse dienen. Denn es war durch mehrstündige Behandlung von Calciumhydrür im Stickstoffstrome zwischen 900° und 1000° C. gewonnen. Das Ergebnis stimmt überein mit dem eines anderen Versuches, bei welchem die analytische Untersuchung mit Stickstoff behandelten Calciumhydrürs zunächst auf 100 Teile Calciumnitrid 52.8 Teile Calciumhydrür ergab. Eine zweistündige Behandlung dieser Masse im Stickstoffstrom bei 865° C. lieferte dann ein Produkt, welches auf 100 Teile Nitrid 11.2 Teile Hydrür enthielt. In einem dritten Falle wurde aus Calciummetall mit Wasserstoff gewonnenes Hydrür 6 Stunden bei 865—885° C. im Stickstoffstrom erhalten und enthielt dann auf 100 Teile Nitrid 10.5 Teile Hydrür. Eine Fortsetzung der Behandlung mit Stickstoff während vier weiterer Stunden veränderte das Produkt soweit, dafs auf 100 Teile Nitrid 8.4 Teile Hydrür entfielen. Als nunmehr dieses Produkt während 6 Stunden bei 865° mit Wasserstoff behandelt wurde, wuchs die Hydrürmenge wieder und die Analyse ergab auf 100 Teile Nitrid 17.3 Teile Hydrür.

Um die Grenze, bis zu der man mit Stickstoff das Hydrür in

Nitrid verwandelt, weiter festzulegen, wurde noch ein Versuch gemacht, bei dem Calcium zuerst durch Wasserstoff bei niederer Temperatur in Hydrür verwandelt, das Hydrür fein verrieben, dann 4 bis 5 Stunden bei 800° im Wasserstoff gehalten und danach 10 Stunden bei derselben Temperatur einem Stickstoffstrome ausgesetzt wurde. Schliefslich wurde die ganze Masse im Wägegläschen gewogen und in beschriebener Art analysiert.

Gewicht der Masse: 0.6718 g. Gefunden H_2 (reduziert) 52.22 ccm. Gefunden NH_3 6.875 ccm $^1/_1$ n. Danach 0.04896 g CaH_2 und 0.50876 g Ca_3N_2.

Aus den analytischen Zahlen ergibt sich, dafs diese Masse 75.73 % Ca_3N_2, 7.28 % CaH_2 und 16.99 % CaO enthielt. Auf 100 Teile Nitrid entfallen mithin 9.623 Teile CaH_2 in Übereinstimmung mit den zuvor mitgeteilten anderen Analysen.

Diese Ergebnisse lehren, dafs man durch abwechselndes Überleiten von reinem Stickstoff und von Stickstoffspuren enthaltenden Wasserstoff über ein Gemenge von Calciumnitrid und -Hydrür eine hin- und hergehende Veränderung der Zusammensetzung bewirkt. Auf 100 Teile Nitrid enthält die Masse nach Überleiten von Stickstoff rund 10 Teile Hydrür nach dem Überleiten von Wasserstoff rund 15 Teile Hydrür. Ihre Farbe ist im ersten Falle dunkelbraun, im zweiten Falle hellgelb.

An der Umkehrbarkeit der Reaktion

$$Ca_3N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 3CaH_2 + N_2$$

konnte danach höchstens noch insofern Zweifel bestehen, als das Auftreten von Wasserstoff bei der Wirkung des Stickstoffs auf Hydrür noch nicht bewiesen war. Man konnte etwa vermuten, dafs bei dieser Veränderung nur Ammoniak aufträte. Bei der umgekehrten Einwirkung von Wasserstoff auf Nitrid kann über die Stickstoffentwickelung kein Zweifel sein, da Ammoniak bei der partiellen Umwandlung des Nitrids in Hydrür gar nicht nachweislich auftrat. Dieser letzte Zweifel liefs sich erledigen, wenn das Ammoniakausbringen aus Nitrid bei der Einwirkung des Wasserstoffs bestimmt und dabei festgestellt wurde, dafs das entstehende Ammoniak geringer war als bei der Reaktion

$$Ca_3N_2 + 6H_2 \rightleftarrows 3CaH_2 + 2NH_3$$

in Ansehung der aus Nitrür entstehenden Hydrürmengen hätte erwartet werden müssen. War dem so, dann mufste Stickstoff frei

geworden sein, womit die Reaktionsgleichung sicher gestellt war. Nun konnte dieser Nachweis zugleich so eingerichtet werden, daſs man dabei über die katalytische Wirksamkeit der Calciumverbindungen einen Anhalt gewann. Wurde nämlich Wasserstoff von bekanntem Stickstoffgehalte benutzt, das übergeleitete Volumen und das entstandene Ammoniak bestimmt, so lieſs sich rechnen, ob die abziehenden Gase im Ammoniakgleichgewicht standen.

Wir führten dies in der Art aus, daſs wir 1.5 g Calcium in den Ofen brachten, bei 500° in Nitrid verwandelten, darauf im Stickstoffstrome auf 800° erhitzten und nun in längeren Intervallen abwechselnd Stickstoff und Wasserstoff darüber leiteten. Aus den zuvor angegebenen quantitativen Bestimmungen konnten wir schlieſsen, daſs dabei zunächst das Nitrid mit Wassserstoff teilweise in Hydrür überging, so daſs die Masse auf 100 Teile Nitrid etwa 15 Teile Hydrür enthielt. Die Wirkung des Stickstoffes aber sollte danach das Verhältnis von Nitrid und Hydrür ungefähr so verschieben, daſs 10 Teile Hydrür auf 100 Teile Nitrid entfielen. Danach berechnet sich, daſs aus dem Nitrid durch Wasserstoff entsprechend der angewandten Menge von 1.5 g Calcium zuförderst 0.236 g Hydrür entstanden. Das Überleiten des Stickstoffs muſste diese Menge auf ca. 0.1655 g Hydrür vermindern, das nachfolgende Überleiten des Wasserstoffs jene 0.2360 g Hydrür wieder herstellen und so fort. Die erste Einwirkung des Wasserstoffs sollte also 0.2360 g Hydrür aus Nitrid erzeugen, während bei jeder folgenden Wasserstoffbehandlung nur 0.0705 g Hydrür aus Nitrid zu erwarten waren. Nach der Gleichung (10) paart sich die Entstehung von 1 g Calciumhydrür aus Nitrid stöchiometrisch mit der Bildung von 356 ccm Ammoniak unter Normalbedingungen. Dementsprechend könnten in unserem Falle stöchiometrisch bei der ersten Einwirkung des Wasserstoffs 84 ccm, bei jeder folgenden 25.1 ccm Ammoniak entstehen.

Diese Zahlen sind nun insgesamt Maximalwerte. Sie setzen voraus, daſs das angewendete Calcium vollständig rein war, daſs sich ein völlig kalkfreies hundertprozentiges Nitrid bei der ersten Behandlung mit Stickstoff daraus bildete und daſs nichts von dem Calcium dadurch verloren ging, daſs es mit der Substanz des Porzellanschiffchens reagierte oder durch Sublimation in den kälteren Teil der Porzellanröhre gelangte. Die Wahl der Temperatur von 800° hatte nun in der Tat den Effekt, jede merkliche Sublimation in dem kälteren Rohrteil zu vermeiden, aber das Schiffchen und der

Rohrteil, in dem es erhitzt wird, erwiesen sich am Schlusse solcher Versuche stets dunkel bis schwarz gefärbt und verraten damit, daſs ein wenig Calcium durch Einwirkung auf das Porzellan verbraucht wird. Dieser Angriff affiziert übrigens nur die Glasur des Porzellans. Da ferner das Calcium bei diesem Versuch trocken in Luft (nicht unter Ligroin) abgewogen wurde, so war es naturgemäſs nicht frei von Kalkspuren, als es in den Ofen kam. Aus diesen Gründen durften wir nicht erwarten, mehr als ca. 90 % des berechneten Ammoniakvolumen zu erhalten, auch wenn die Umsetzung in stöchiometrischen Mengen nach der Gleichung (12) verlaufen wäre. Wir setzen deshalb für die stöchiometrisch mögliche Ammoniakausbeute 10 % kleinere Zahlen, nämlich **75.6** ccm NH_3 als Ergebnis der ersten **22.6** ccm NH_3 (0°, 760 mm) als Ergebnis der folgenden Wasserstoffbehandlungen. Die beobachtete Ammoniakerzeugung betrug, wie aus der kleinen angefügten Tabelle (s. Tab. unten) hervorgeht, in den drei Perioden, in denen Wasserstoff wirkte 1.12, 0.112, 0.157 ccm NH_3 (0°, 760) also jeweils rund 1 % von dem stöchiometrisch möglichen Ergebnis. Damit war der erste Teil der Aufgabe erledigt, indem kein Zweifel mehr blieb, daſs bei der Wasserstoffwirkung auf das Nitrid reichlich Stickstoff auftritt, womit die Gleichung (13) als völlig umkehrbar erwiesen war.

Nr.	Übergeleitet Liter (unred.)	Übergeleitet Gasart	Während Stunden	Die Vorlage enthielt Säure ccm n/50	Zur Rückmessung war nötig ccm n/50 Alkali	Folgl. waren gebildet ccm NH_3 (0°, 760 mm)	Ammoniak entstanden während der H_2-Wirkung ccm, 0°, 760 mm
1	0.670	N_2	1	1	1	0.000	
2	0.880	H_2	2	2	1	0.448	
3	2.565	H_2	2	2	0.65	0.605	1.120
4	1.060	H_2	2	2	1.85	0.067	
(Der Ofen erkaltete, indem er unter Wasserstoffdruck stehen blieb, und wurde am nächsten Morgen zunächst im Wasserstoffstrom auf 800° wieder erwärmt, dann:)							
5	0.750	N_2	1	1	0.925	0.034	
6	0.240	N_2	2	1	0.95	0.022	
7	2.465	N_2	2	1	0.925	0.034	
8	0.785	H_2	2	2	1.90	0.045	0.112
9	0.990	H_2	1	2	1.85	0.067	
10	2.100	N_2	2	1	1.00	0.000	
11	0.675	N_2	1	1	0.95		
12	2.420	H_2	2	2	1.80	0.090	0.157
13	2.260	H_2	2	2	1.85	0.067	

Was den zweiten Teil der Aufgabe anlangt, so berechnet sich s den angegebenen Daten für die Temperatur von 800° C. bei Atm.-Druck die Konstante

$$\frac{(p_{H_2})^{3/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}{p^{HN_3}} = 658.73.$$

ın war der von uns verwendete Wasserstoff nach früher angebener Analyse ein Gemenge von 99.69 % H_2 und 0.31 % N_2. e durchschnittliche Zusammensetzung des abziehenden Gases, lches den Katalysator passiert hat, läſst sich leicht berechnen, ınn man annimmt, daſs sich in jeder Periode der Wasserstoffıwirkung der aus der partiellen Umwandlung der Nitrids entɔhende Stickstoff dem Gase gleichmäſsig beimengt, während der r die partielle Hydrürbildung erforderliche Wasserstoff ihm gleichiſsig entzogen wird. Man findet dann die in der folgenden kleinen ıbelle vereinigten Werte.

'asserstoff-periode	Abziehendes Gas % H_2	% N_2	Gleichgewichtsgehalt an NH_3 berechnet in ccm (0°, 760 mm) pro Liter	insgesamt	Gefundenes NH_3 ccm 0°, 760 mm insgesamt
1	98.8	1.2	0.16	0.67	1.12
2	99	1	0.15	0.25	0.112
3	99.5	0.5	0.1	0.48	0.157

Die für die Versuchstemperatur und die Zusammensetzung des ısgemisches berechneten Gleichgewichtswerte an Ammoniak sind der Tabelle neben die gefundenen Werte gestellt. Die Gröſsendnung stimmt überein. Die Rechnung ist sehr roh, da die aus r Tabelle (Seite 368) hervorgehenden starken Unterschiede in der nwirkung des Wasserstoffs innerhalb der einzelnen Perioden verrnachlässigt sind. Namentlich bei der ersten Periode geht dies s der Tabelle S. 368 (Nummer 2, 3, 4) deutlich hervor. Bei Becksichtigung dessen wird die Übereinstimmung namentlich für die ste Versuchsperiode besser. Aber man darf aus diesen Zahlen cht zu viel herausholen wollen. Die Ammoniakmengen sind wie ɔ Zahlen der Tabelle S. 368, lehren dazu zu klein und die Titrationen cht genau genug. Die Unsicherheit geht namentlich daraus herr, daſs in Nummer 5, 6, 7 nach der Tabelle Stickstoff in erkennrem Maſse Ammoniak zu liefern scheint, während in Wahrheit lenfalls eine Versuchsstörung vorliegt. Wir haben dafür auſser

dem Ergebnis von 1, 10 und 11 noch qualitative Versuche als Beleg anzuführen. Wir haben nämlich nach dem neunten, zehnten und dreizehnten Versuch, ehe wir die Vorlage wieder mit Wasser beschickten, die aus dem Rohre austretenden Gase jeweils über Streifchen feuchten neutralen Lakmuspapieres gehen lassen, wobei im ersten und dritten Falle das Papier auf mehrere Millimeter blau wurde, während es im zweiten Falle, wo Stickstoff und nicht Wasserstoff hindurchging, keine Spur einer Blauung erkennen liefs, obwohl wir mehrere Minuten länger warteten.

Man kann danach aus dem letzten Versuch nicht mehr schliefsen, als dafs mit Hilfe des Calciumnitridhydrürs eine katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff bei 800° wahrscheinlich ziemlich leicht bis zum Gleichgewicht zu treiben ist. Die Zusammensetzung der Gasmasse zu bestimmen, bei der diese Masse chemisch unverändert bleibt, ist aber jedenfalls recht schwierig und bildet keine verlockende Aufgabe, denn der hohen Temperatur wegen wird man eine erhebliche Ammoniakbildung doch nicht erhalten. Geht man aber mit der Temperatur herunter, so hört, wie die Beobachtungen Seite 361 lehren, die Ammoniakbildung auf, ehe man in ein Gebiet kommt, in dem das Ammoniakgleichgewicht günstig für die Ammoniaksynthese liegt. Wir können zusammenfassend sagen, dafs die Benutzung von Calciumhydrür und -nitrid die Ammoniaksynthese aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff durch die Verknüpfung der Reaktionen

$$Ca_3N_2 + 3H_3 \rightleftarrows 3Ca_3H_2 + N_2$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_2$$

etwas erleichtert, da die Reaktionen über die Zwischenkörper hinweg etwas rascher verlaufen. Die Erleichterung ist aber unbedeutend, da die Zwischenreaktionen nicht rasch genug erfolgen.

b) Versuche mit Mangan.

Wir haben danach noch Versuche mit Mangan gemacht, bei dem man in ein etwas tieferes und darum günstigeres Temperaturgebiet hinabkommt. Ist beim Calcium, wie unsere Versuche über alternierende Wirkung von Stickstoff und Wasserstoff schliefsen lassen, die Verwandtschaft zum Wasserstoff kleiner als zum Stickstoff, so ist sie beim Mangan, entsprechend PRELINGERS Befunden,

ir die Bildung eines stabilen Hydrürs gänzlich unzureichend. Man at also Manganmetall und Manganstickstoff als Zwischenstoffe.)afür besteht hier eine Komplikation, indem nach PRELINGER[1] zwei litride, nämlich das Nitrür Mn_5N_2 und das Nitrid Mn_8N_2 existieren, on denen jenes bei der Wirkung von Stickstoff auf Metall, dieses ei der von Ammoniakgas auf Metall entstehen soll. Wir haben das ein verteilte Metall nach PRELINGERS Angaben leicht zunächst als malgam elektrolytisch gewinnen und dann aus dem Amalgam durch bdestillieren des Quecksilbers isolieren können. Statt des Metalls rhält man direkt die Stickstoffverbindung, wenn man das Abestillieren des Quecksilbers im Stickstoffstrome vornimmt. Die ohe Verbindungswärme von Metall und Stickstoff bewirkt, daſs die lasse bei der Nitrürbildung erglüht, wie schon PRELINGER bemerkte.)ie Operation läſst sich bequem in einem Glasrohre ausführen, in 'elches man das Amalgam in einem Porzellanschiffchen einführt.)as Stickstoffmangan ist nach dem Abkühlen bedeutend bequemer u hantieren als das Calciumnitrid, da es durch Luftfeuchtigkeit chwerer zersetzt wird. Wir haben es nach der Darstellung in ein chwerschmelzbares Glasrohr von U-förmiger Gestalt gebracht, 'elches in einem Bleibad erhitzt wurde. Die Temperatur des Bleiades wurde thermoelektrisch gemessen. Das Stickstoffmetall füllte en Querschnitt des U-Rohres so gut wie ganz aus, so daſs die Beührung mit den durchgeleiteten Gasen eine sehr innige war. Zur nalyse konnten Proben aus dem erkalteten Rohre leicht herausgechüttet werden. Wie beim Calcium haben wir zunächst die Temeratur gesucht, bei der sich das Stickstoffmetall mit Wasserstoff unter mmoniakbildung umsetzt. Obgleich wir von den Versuchen mit 'alcium her mit Feuchtigkeitsstörnngen genau vertraut waren, beurfte es doch wieder einer Anzahl Versuche, um Täuschungen urch einen Wassergehalt des Gases zu vermeiden. Wir fanden ann mit Wasserstoff, der diesmal nicht nur über Schwefelsäure, ondern auch über Phosphorpentoxyd gestrichen war,[2] deutliche mmoniakbildung aus dem Nitrür von 530° C. aufwärts. Entprechend der tieferen Temperatur ist die Lage des Ammoniakleichgewichtes günstiger und die Ammoniakbildung reichlicher.)ie entstehenden Mengen lieſsen sich mit n./10 Säure titrimetrisch

[1] PRELINGER, *Monatsh. f. Chemie* 15 (1894), 395.

[2] Den höchsten Grad der Trockenheit besaſs er indessen jedenfalls nicht, a die Phosphorpentoxydschicht nur 25 cm lang war und das Gas deshalb icht sehr lange in Berührung mit dem Phosphorpentoxyd blieb.

feststellen. 9.542 Liter (unred., 1 Mol. ca. 24 Liter) Wasserstoff lieferten zwischen 530° und 560° C. beispielsweise 1.87 mg Ammoniak. Das verwendete Wasserstoffgas war genau wie im vorigen Abschnitt beschrieben bereitet worden.

Daran anschliefsend haben wir einen gröfseren Versuch ausgeführt, um ähnlich wie beim Calcium die Umkehrbarkeit der Reaktion festzustellen, welche Metall und Stickstoff einerseits, Nitrür und Wasserstoff andererseits geben. Der ganze Versuch wurde bei 554° ± 5° C. durchgeführt. $1^1/_2$ g Mangannitrür, bereitet durch Abdestillieren des Quecksilbers aus Manganamalgam im Stickstoffstrome wurden in das U-förmige Reaktionsgefäfs gebracht. Das Nitrür war gleichmäfsig grau gefärbt. Es wurde in derselben Weise und mit demselben Apparate analysiert wie die Calciumverbindungen. Da die Zersetzung hier viel weniger stürmisch ist, so konnten wir bei der Analyse das verschiebbare Gläschen mit dem eingebrachten gewogenen Mangannitrür direkt in der verdünnten Schwefelsäure untertauchen. In dieser Art sind wir bei allen Analysen verfahren, nur bei der zweiten und siebenten haben wir unmittelbar vor dem Verschliefsen des Apparates einige Tropfen Wasser in das Tiegelchen gegeben und es erst nach halbtägigem Stehen in die verdünnte Schwefelsäure untergetaucht. Dies Vorgehen erwies sich als minder empfehlenswert, weil beim Untertauchen sich keine vollständige klare Lösung mehr bildet. Der Versuch ergab:

Analytische Bestimmung vor dem Versuch:

1. 0.2044 g lieferten 11.4 ccm n./10 NH_3 und 32.16 ccm H_2 (0° 760 mm).

2. 0.2050 g lieferten 11.8 ccm n./10 NH_3 und 33.33 ccm H_2 (0° 760 mm).

3.15 Liter H_2 (unreduziert) gingen in 210 Minuten durch die Masse und lieferten 1.3 ccm n./10 NH_3.

Weitere 16.94 Liter H_2 (unreduziert) gingen in 540 Minuten durch die Masse und lieferten 2.0 ccm n./10 NH_3.

Weitere 17.06 Liter H_2 (unreduziert) gingen in 400 Minuten durch die Masse und lieferten 2.1 ccm n./10 NH_3.

Analytische Bestimmung ergab danach:

3. 0.2698 g lieferten 12.6 ccm n./10 NH_3 und 51.92 ccm H_2 (0° 760 mm). Stickstoff ging 16 Stunden lang über die Masse.

Analytische Bestimmung ergab danach:

4. 0.1938 g lieferten 11.5 ccm n./10 NH_3 und 18.42 ccm H_2 (0° 760 mm). Die Masse wurde jetzt mit Quecksilber versetzt und

das Quecksilber im Stickstoffstrome abdestilliert, worauf der Stickstoffstrom bei 550° noch mehrere Stunden weiter hindurchging (im ganzen neunstündige Erhitzung).

Analytische Bestimmung ergab danach:

5. 0.1740 g lieferten 12.0 ccm n./10 NH_3 und 18.92 ccm H_2 (0° 760 mm). Die Behandlung mit Quecksilber und Stickstoff wurde wiederholt, nachdem die Masse in einen anderen Apparat überführt war.

Analytische Bestimmung ergab danach:

6. 0.1984 g lieferten 12.5 ccm n./10 NH_3 und 19.35 ccm H_2 (0° 760 mm).

Nach Prelinger wären die Analysen auf Mangannitrür Mn_5N_2 zu berechnen. Wir ziehen es aber vor, das Ammoniak auf Mn_3N_2 und den Wasserstoff auf Manganmetall zu berechnen. Die Angabe, dafs elementarer Stickstoff Mangan nur in Mangannitrür verwandelt, erscheint uns trotz der gut stimmenden Analysen Prelingers nicht haltbar. Prelinger hat allein das aus seinen Reaktionsprodukten erhältliche Ammoniak bestimmt und aus dem so gefundenen Stickstoffwert geschlossen, dafs Mangannitrür Mn_5N_2 vorlag. Er hat dabei vorausgesetzt, dafs seine Massen gar kein Manganoxydul enthielten. Ob dies in den Massen in der Tat nicht enthalten war, geht aus Prelingers Bestimmungen nicht hervor, da er die Wasserstoffentwickelung beim Lösen nicht bestimmt hat. Die Verbindung Mn_5N_2 mufs bei der Einwirkung von Säuren gleiche Volumina Ammoniak und Wasserstoff ergeben. Unsere Analysen liefern hingegen:

Nr.	ccm NH_3 (0°, 760 mm)	ccm H_2 (0° 760 mm)	Verhältnis H_2/NH_3
1	25.16	32.16	1.28
2	26.46	33.33	1.26
4	25.78	18.42	0.71
5	26.90	18.92	0.70
6	28.02	19.35	0.69

Das Ergebnis der beiden ersten Analysen kann man leicht und im Einklang mit Prelinger dahin verstehen, dafs ein Gemenge von Metall und Nitrür (Mn_5N_2) vorliegt. Die drei letzten aber müfste man so deuten, dafs ein Gemenge von Nitrür und Nitrid (Mn_5N_2 und Mn_3N_2) vorliegt, wenn man nicht etwa vorzieht, andere Verbindungsformen des Stickstoffs mit dem Mangan hinein zu interpretieren oder Gemenge von Manganmetall und Mn_3N_2 anzunehmen. Nach

Prelingers Angaben aber sollte keine Mn_3N_2 unter unseren Versuchsbedingungen sich bilden. Wir haben die Behandlung mit Quecksilber und daran anschliefsend die Analysen 5 und 6 ausgeführt, weil wir erwarteten, dafs durch die Einwirkung des Quecksilbers etwa noch unverändert beigemengtes Metall in Amalgam übergeführt und danach in jenem fein verteilten, besonders reaktionsfähigen Zustand bei dem Abdestillieren des Quecksilbers zurückbleiben würde, in welchem es mit dem Stickstoff besonders leicht reagiert. Wie man aus den Zahlen sieht, war das erfolglos, da das Verhältnis H_2/NH_3 dadurch nicht kleiner wude. Wir haben auch eine Probe des Ausgangsmaterials, dessen Zusammensetzung aus den Analysen 1 und 2 hervorgeht mit Quecksilber im Stickstoffstrome unter Schütteln erwärmt, um Manganmetall zu extrahieren. Es liefs sich aber kein Metall herausziehen, denn die vom Quecksilber mechanisch befreite Masse ergab folgende Werte bei der Analyse:

7. 0.2634 g ergaben 14.9 ccm n/10 NH_3 und 40.77 ccm H_2 (0^0 760 mm). Das Ammoniak macht also 33.40 ccm aus und H_2/NH_3 erreicht mit 1.22 fast genau den bei der Analyse 1 und 2 gefundenen Wert. Die Existenz des Nitrids Mn_3N_2 kann nach Prelingers Angaben nicht bezweifelt werden. Ob aber die stickstoffärmeren Produkte, die man durch die Einwirkung elementaren Stickstoffs auf Manganmetall erhält, wirklich das Nitrür Mn_5N_2 darstellen, halten wir nicht für ausgemacht. Berechnet auf Mn_3N_2 und Mn stellen sich unsere Analysen wie folgt dar:

Nr.	% Mn_3N_2	% Mn	% Rest (MnO)	
1	53.76	38.6	7.64	Ausgangsmaterial
2	55.14	39.9	4.96	
7	54.6	38.0	7.40	
		Wasserstoffbehandlung		
3	45.0	47.2	7.8	
		Stickstoffbehandlung		
4	57.4	23.6	19.0	
5	66.5	26.7	6.8	
6	60.8	23.9	15.3	

Mit voller Deutlichkeit geht aus den Zahlen hervor, dafs die durch elementaren Stickstoff bereitete Stickstoffmanganverbindung durch Wasserstoff eine Reduktion erfährt, welche durch erneute Stickstoffeinwirkung rückgängig gemacht wird. Die Zerlegung ver-

läuft unter Stickstoffentwickelung, denn wenn etwa nur Ammoniak beim Überleiten von Wasserstoff aufträte, so hätten nicht 9.18 mg (5.4 ccm n./10 NH_3) NH_3, wie angegeben, gefunden werden müssen, sondern entsprechend den angewandten Mengen des Stickstoffmetalls (1.5 g mit $54\,^1/_2\,^0/_0$ Mn_3N_2 entsprechend 0.817 g des Nitrids) und der analytisch gefundenen Veränderung mindestens 25 mg. Die Ammoniakausbeute läfst sich in diesem Falle genau so mit Gleichgewichtsverhältnissen vergleichen wie im Falle der Calciumverbindungen. Wieder können wir näherungsweise die Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks in den abziehenden Gasen berechnen, indem wir zunächst die Konstante für 554° C. (827 abs.) nach den Formeln des ersten Abschnittes finden. Sie beträgt 77.7. Die Partialdrucke der abziehenden Gase können hier annähernd gesetzt werden, 0.996 Atm. H_2 und 0.004 Atm. N_2. Die Anwendung der früheren Rechnung ergibt dann, dafs die abziehenden Gase im Gleichgewicht 0.08 $^0/_0$ NH_3 dem Volumen nach enthalten sollten. Sie enthalten nach den angegebenen Daten 0.037 $^0/_0$ NH_3. Die Reaktion des Stickstoffmetalls mit Wasserstoff kann hier als eine einfache Dissoziation betrachtet werden, die sich mit der Ammoniakbildung aus den Elementen kombiniert:

$$Mn_xN_y \rightleftarrows x\,Mn + y_2\,N_2$$
$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Das Studium der Dissoziationskonstante dieser umkehrbaren Reaktion zwischen Stickstoff und Metall erscheint möglich und theoretisch nicht unlohnend. Wir haben einigebezügliche Versuche unternommen, dabei aber gefunden, dafs diese Materie eine eigene, genauere Untersuchung verlangt. Es scheint uns sicher, dafs man mit dem Mangan die Ammoniakbildung aus den Elementen bei weitem besser katalysieren kann als mit den Calciumverbindungen. Wenn der Dissoziationsdruck des Manganstickstoffs als Temperaturfunktion bekannt sein wird, läfst sich die Arbeit auch so einrichten, dafs der Katalysator keine bleibende Veränderung beim Überleiten eines passenden Gemenges von Stickstoff und Wasserstoff erfährt. Praktische synthetische Erfolge sind indessen dabei nicht vorauszusehen. Die Temperatur, bei der man arbeiten mufs, liegt noch immer zu hoch und die Bildung und der Zerfall des Stickstoffmetalls gehen noch immer zu langsam. Man mufs ein Element finden, dessen Nitrid und Hydrür schon bei ca. 300° C. erhebliche Dissoziationsdrucke und Dissoziationsgeschwindigkeit besitzen, wenn man auf dem von uns geprüften Wege praktische Erfolge haben will.

Anhang.

Qualitative Versuche mit glühenden Drähten.

Nachdem wir (Abschnitt I) den Nachweis geführt hatten, dafs fein verteiltes Nickel und Eisen gegen 1000° C. eine wenn auch kleine, so doch sichere Ammoniakbildung katalytisch bewirken, haben wir uns die Frage vorgelegt, ob man nicht zur Demonstration dieser Wirkung einfach Eisendrähte verwenden kann. Durch die Güte des Leiters der Nernstlampenfabrik der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft Dr. Berliner, dem wir auch hier herzlichen Dank sagen, gelangten wir in den Besitz von Vorschaltwiderständen für Nernstlampen, welche Glashohlkörper darstellten, in welchen sich zwei sehr feine Eisenspiralen aufgehängt befanden. Wir erhitzten diese hintereinandergeschalteten Spiralen durch einen elektrischen Strom von 0.3 Ampère (der rund 70 Volt Spannung forderte) auf eine Temperatur, die wir mit dem Auge auf 1000 bis 1100° C. schätzten, und leiteten ein Gasgemisch hindurch, welches 75 $^0/_0$ Volumprozent H_2 neben 25 $^0/_0$ N_2 enthielt. Das aus der Eisenlampe austretende Gas passierte eine Vollhardsche Flasche und wurde durch eine Fuesssche Zirkulationspumpe aufgenommen, die es durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche in die Lampe zurückdrückte. Die auf diese Art durch die Lampe hindurchgehende Gasmenge betrug stündlich rund $3^1/_2$ Liter. Man erhält mit dieser Versuchsanordnung deutliche Mengen von Ammoniak, die man durch titrimetrische Bestimmung der Säureabnahme in der Vollhardschen Flasche mit n./50 Alkalilauge nach wenigen Stunden sicher bestimmen kann. Wir haben eine Reihe solcher Versuche ausgeführt, wobei wir in manchen Fällen andere selbst gebaute Lampen mit stärkeren Eisendrähten benutzten; unsere eigenen Lampen waren Gefäfse aus Natronglas, in denen sich Eisenfäden mit eingedichteten Zuleitungen befanden, während die von uns als „Ammoniaklampen" benutzten Vorschaltapparate der Nernstlampe aus Bleiglas gefertigt waren. Wir fanden die Ammoniakausbeute z. B. gleich 0.03—0.05—0.07—0.04—0.075 pro Mille der Menge, welche wir hätten erhalten müssen, wenn das gesamte, durch die Lampe hindurchgehende Gas sich quantitativ zu Ammoniak vereinigt hätte. Man kommt also auch mit dieser recht anschaulichen Vorrichtung dem Gleichgewichte ziemlich nahe.[1] Wenn man die

[1] Bei dem letzt angeführten Beispiel, welches 0.075 pro Mille Ausbeute lieferte, war die Trockenflasche ausgeschaltet, so dafs das Gas im feuchten

Zirkulationsvorrichtung wegläfst, die die Anordnung kompliziert und das durch Zerlegung von Ammoniak leicht erzeugbare Stickstoffwasserstoffgemenge durch die Lampe ins Freie treten läſt, so kann man die Ammoniakbildung aus den Elementen durch Streifchen feuchten, roten Lakmuspapieres an der Austrittsöffnung immer wieder demonstrieren. Bequemerweise bewirkt man die Zerlegung des aus Ausgangsmaterial dienenden Ammoniaks durch eine ähnliche Lampe, in die man trockenes Ammoniakgas aus einer Bombe treten läfst, das danach durch verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure (zur Wegnahme des unzerstörten Ammoniaks) in die zweite Lampe geführt wird.

Zusammenfassung.

1. Die in der vorläufigen Mitteilung von uns beschriebene Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes bei 1020° C. wurde genauer dargestellt. Im Anschlufs daran wurde die Berechnung der freien Bildungsenergie des Ammoniaks versucht, die für den Ammoniakgehalt einer im Gleichgewicht befindlichen Stickstoff-, Wasserstoff- und Ammoniakmischung bei einer Atmosphäre Druck die folgenden Werte lieferten:

°C.	27°	327°	627°	927°	1020°
$^0/_0$ NH_3	98.51	8.72	0.21	0.024	0.012

Diese Zahlen beanspruchen indessen keine grofse Genauigkeit.

2. Es wurde gezeigt, dafs die umkehrbare Reaktion

$$Ca_3N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 3CaH_2 + N_2$$

sich bei Rotglut leicht verwirklicht und mit der Reaktion

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

verknüpft. In Übereinstimmung mit der Theorie tritt bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Calciumnitrid Ammoniak in nachweisbaren Mengen auf, bei der Einwirkung von Stickstoff auf Calciumhydrür aber nicht. Das Temperaturgebiet, in welchem die Calciumverbindungen als Zwischenkörper bei der Ammoniaksynthese aus den Elementen benutzt werden können, liegt zu hoch, als dafs erhebliche Ausbeuten an Ammoniak mit ihrer Hilfe erreichbar wären.

Zustande zirkulierte. In allen übrigen Fällen wurde das schwefelsäuretrockene Gas der Lampe zugeführt.

3. Mangan läſst sich durch abwechselnde Einwirkung von Stickstoff und Wasserstoff in seine Stickstoffverbindung verwandeln und aus dieser wieder reduzieren. Die Dissoziation des Stickstoffmangans verknüpft sich mit der umkehrbaren Bildung von Ammoniak aus den Elementen in der Art, daſs die Verwendung des Mangans als Katalysator bei den Ammoniaksynthesen aus den Elementen denkbar ist. Das Temperaturgebiet erscheint aber auch hier, obwohl es günstiger als bei den Calciumverbindungen liegt, zu hoch und die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, als daſs praktisch erhebliche Resultate zu erreichen wären.

4. Anhangsweise wurden Versuche zur Demonstration der Ammoniakbildung aus den Elementen beschrieben.

Karlsruhe, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1905.

Beiträge zur Kenntnis der Elektroaffinitätsunterschiede der Wertigkeitsstufen und ihrer Oxydationsgleichgewichte. II[1].

Über die gegenseitigen Beziehungen der Wertigkeitsstufen des Thalliums und die Oxydationskraft des Sauerstoffs.

Nach der Dissertation[2] von

James Frederick Spencer

für die Z. anorg. Chem. bearbeitet von R. Abegg.

Mit 1 Figur im Text.

Um die Beziehungen zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen eines Elementes zu erkennen, bietet die moderne Elektrochemie ein ausgezeichnetes Hilfsmittel in den Oxydationselektroden, deren Theorie und Anwendung man namentlich durch die Arbeiten von Le Blanc,[3] Peters,[4] Luther[5] u. a. kennt.

Danach läſst sich die Tendenz eines Ions (i), in ein um n Valenzen niedrigerwertiges Ion (o) überzugehen, mittels unangreifbarer Elektroden (z. B. Pt) messen und ergibt sich in Volt zu

$$\varepsilon_{i \to o} = P + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{o} = P + \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{o} \qquad (25^0) \quad (1)$$

worin P die (gegen eine bestimmte Normalelektrode z. B. P_h gegen $H_2/H^{\cdot}$ gemessene) Übergangstendenz der i- in die o-Stufe bei Gleichheit der Konzentrationen der o- und i-Ionen bedeutet, eine EMK, die bei anderen Konzentrationen von o und i durch den zweiten Term der obigen Formel (1) modifiziert wird.

Die Bedeutung der Konstante P, die für die spezielle Natur der ineinander übergehenden Stoffe charakteristisch ist, läſst sich durch die Formel

$$P = \frac{RT}{nF} \ln k \qquad (2)$$

---

[1] Erste Abhandlung s. *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 116.

[2] Breslau, 1905.

[3] Lehrbuch der Elektrochemie.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **26** (1898), 193.

[5] Luther, ibid. **34** (1900), 488.

mittels einer anderen Konstante k definieren, nämlich dasjenige Konzentrationsverhältnis $\left(\frac{i}{o}\right)_0$ der $i:o$-Ionen, bei dessen Vorhandensein die Übergangstendenz der beiden Wertigkeitsstufen der Vergleichskraft (z. B. $H_2 \longrightarrow H^{\cdot}$) gegenüber gerade 0 wird, wo also nach (1) und (2) sich ergibt:

$$\frac{RT}{nF} \ln k = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i}{o}\right)_0 = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{o}{i}\right)_0 .$$

Die Kenntnis der Gröfse P, resp. k, ist sowohl für die Wechselbeziehungen der beiden Wertigkeitsstufen des Metalls und ihre Oxydationskraft von Wichtigkeit, wie sie auch für die Beurteilung der Stabilität ihrer verschiedenen Salze, überhaupt für alle Fälle chemischer Reaktionen mafsgebend ist, bei denen die Wertigkeitsstufen ineinander übergehen. Schliefslich — und das ist bisher vielleicht noch nicht genügend hervorgehoben worden — können wir mit Hilfe der Kenntnis von P wichtige Aufschlüsse über die Konzentrationsverhältnisse der mafsgebenden Ionen einerseits, und der Salze der betreffenden Valenzstufe andererseits gewinnen: so wird sich z. B. unten zeigen, dafs zwar in äquivalenten Mischungen von Thallo- und Thallinitrat auch die $Tl^{\cdot}$- und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen äquivalent sind, nicht aber ebenso in äquivalenten Mischungen etwa der beiden Chloride, wo das Thallisalz enorm viel weniger $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ produziert, als das Thallosalz $Tl^{\cdot}$, daher den gröfsten Teil des Thalli in Form undissoziierter oder komplexer Molekeln enthält.

Man bekommt auf diesem Wege also auch sehr wertvolle und sichere Aufschlüsse über die Verschiedenheit der Wertigkeitsstufen eines Metalls in bezug auf ihre Fähigkeit Ionen und Ionenkomplexe zu bilden, und damit ein neues Mittel, die Konstitution und die Formeltypen der Komplexverbindungen zu erforschen, indem man auf die so ermittelten Konzentrationen der Ionenkomponenten des i-Komplexes das Massenwirkungsgesetz anwendet.

Methode der Analyse und Messung.

Die in folgenden Untersuchungen benutzten Thallosalze waren rein von Kahlbaum bezogen; die Thallisalze wurden durch Lösen von Thallihydroxyd in verschiedenen Säuren hergestellt; und da die Thallisalze durch Wasser hydrolysiert werden, wurden sie immer hergestellt und gemessen in einem Überschufs von Säure bekannter Konzentration.

Die Salze wurden daher nie in fester Form, sondern immer in Lösung hergestellt. Der Gehalt an Thallisalz in der Lösung wurde, nachdem der Gesamtsäuregehalt durch Titration mit Natronlauge bestimmt worden war, wobei Phenolphtalein als Indikator diente, durch eine Methode bestimmt, die von THOMAS[1] stammt. Sie besteht darin, daſs man zu der Lösung des Thallisalzes Kaliumjodidlösung hinzufügt, wobei die folgende Reaktion stattfindet:

$$Tl^{\cdots} + 3J' = TlJ + J_2 .$$

Das freiwerdende Jod wird durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. Aus der Konzentration der Thalliionen und dem Gesamtsäuretiter wurde dann die Menge freier Säure berechnet. Diese Methode konnte jedoch bei Gegenwart von Salpetersäure nicht angewandt werden, und in allen Fällen, wo Nitrate benutzt wurden, wurde der Gehalt an Thallinitrat bestimmt, indem man die Salpetersäure beseitigte und dann das Thallinitrat zu Thallonitrat reduzierte, welches dann bei 80° mit Kaliumjodid als Thalliumjodür gefällt wurde. Dieses wurde durch einen Goochtiegel filtriert und mit 1 % Kaliumjodidlösung und darauf mit 80 % Alkohol gewaschen, bei 140° getrocknet und gewogen.[2]

Der Gehalt der Lösungen an Thallosalz war immer bekannt durch direkte Abwägung und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen.

Zur Messung wurden die Lösungen in die gewöhnlichen Gefäſse, die man für Potentialmessungen von Flüssigkeiten anwendet, eingefüllt und Platinelektroden in dieselben eingesetzt; die Potentiale wurden gegen eine $^1/_{10}$ n. Kalomelektrode ($\varepsilon_h = -0.336$ Volt)[3] bei 25° nach der Kompensationsmethode gemessen, wobei ein Kapillarelektrometer als Nullinstrument diente. Bei den ersten Versuchen erwies es sich als unmöglich, mit zwei verschiedenen Elektroden das gleiche Resultat zu erhalten, obgleich es sich zeigte, daſs nach einiger Zeit die beiden Elektroden sich demselben Wert näherten.

Daher wurde beschlossen, sich dem Gleichgewichtswert von oben und unten zu nähern.

Dieses konnte bewerkstelligt werden, indem man ein Paar von platinierten Elektroden anodisch und kathodisch gegeneinander polarisierte und die Potentiale maſs, bis die Werte sich genügend genähert hatten, um den richtigen Wert durch Interpolation zu er-

---

[1] *Chem. Centrlbl.* **1902** I, 951.

[2] BAUBIGNY, *Compt. rend.* **113**, 544.

[3] s. Anm. 1, S. 383.

reichen. Es zeigte sich jedoch, dafs in den konzentrierteren Lösungen beide Elektroden sofort denselben Wert annahmen, und dafs der Wert in diesen konstant war und reproduzierbar in Grenzen von ± 0.0002 Volt.[1]

In anderen Fällen, wo die beiden Elektroden nicht sofort denselben Wert hatten, zeigte es sich, dafs meistens die anodisch polarisierte Elektrode näher an dem Gleichgewichtswert war und die kathodisch polarisierte sich dem anodischen Wert näherte, so dafs in kurzer Zeit die Werte dieselben waren und immer für mehrere Stunden konstant blieben. Dies ist leicht erklärlich, indem sich unten zeigen wird, dafs die Thalli-Thallo-Potentiale dem des Sauerstoffs sehr nahe liegen.

Im Falle der Chloride differierten die Anfangswerte am meisten; und im Falle geringerer Thallium-Ionen-Konzentrationen näherte sich der kathodische Wert dem anodischen, welcher konstant war, aber erreichte ihn nicht. Höchst wahrscheinlich ist dies durch ungenügende Depolarisation zu erklären.

Gleiche Werte wie diese polarisierten Elektroden lieferten unpolarisierte Elektroden, wenn sie einige Tage gestanden hatten, so dafs kein Zweifel darüber herrschen kann, dafs man diese Resultate als Gleichgewichtswerte aufzufassen hat.

Thallium-Nitrate.

Die ersten gemessenen Lösungen bestanden aus Mischungen von Thalli- und Thallonitrat. Die erhaltenen Potentiale blieben stets 24 Stunden konstant und waren innerhalb ± 0.0002 Volt reproduzierbar. Die Messungen wurden zunächst in Gegenwart von 0.42 mol Salpetersäure gemacht.

Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

(S. Tabelle I, S. 383.)

Unter P_h und k sind die in Gleichung (1) und (2) definierten Konstanten angegeben:

k ist also das Verhältnis, welches zwischen der o- und der i-Stufe besteht, wenn die Elektrode mit der Normalwasserstoffelektrode im Gleichgewicht stehen soll.

---

[1] Der Umstand, dafs die polarisierten Elektroden sich soviel schneller und präziser einstellen, läfst vermuten, dafs dies ihrer ausschliefslich reaktionsfähigen Beladung zu verdanken ist, während dann die Trägheit der Einstellung unpolarisierter Elektroden Schuld des adsorbierten Luftstickstoffs wäre.

Tabelle I.

(HNO_3 = 0.42 mol.)

Konzentration von $Tl(NO_3)_3$ mol.	$TlNO_3$ mol.	EMK gegen N/10 Kalom. Elektrode Volt	ε_h [1] Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	k	$-P_h$
0.0505	0.00108	−0.8962	−1.2332	46.7 : 1	$10^{40.87}$	1.185
0.0252	0.00108	−0.8901	−1.2271	23.3 : 1	$10^{40.98}$	1.188
0.0421	0.00324	−0.8869	−1.2239	13.0 : 1	$10^{41.07}$	1.191
0.0421	0.00540	−0.8813	−1.2183	7.8 : 1	$10^{41.13}$	1.193
0.0505	0.0108	−0.8726	−1.2096	4.67 : 1	$10^{41.03}$	1.190
0.0337	0.0216	−0.8638	−1.2008	1.56 : 1	$10^{41.21}$	1.195
0.0168	0.0433	−0.8443	−1.1813	1 : 2.57	$10^{41.13}$	1.193
0.00842	0.0866	−0.8277	−1.1647	1 : 10.3	$10^{41.08}$	1.194
0.00336	0.0866	−0.8153	−1.1523	1 : 25.7	$10^{41.13}$	1.193
0.00168	0.0866	−0.8069	−1.1439	1 : 51.6	$10^{41.13}$	1.193
				Mittelwert:[2]	$10^{41.07}$	1.191

Die Konstante P_h ist der in Volt gemessene Überschuſs der Tendenz von $Tl^{\cdots}$, in äquivalenter $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$-Lösung in $Tl^{\cdot}$ überzugehen, über die Tendenz des $H^{\cdot}$, aus seiner normalen Lösung zu H_2 von Atmosphärendruck sich zu entladen.

Wir erhalten also nach Tab. I als Gleichung für die Tendenz, von Thalliion in Thalloion überzugehen, den Ausdruck:

$$\varepsilon_{h\ Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl^{\cdot}} = 1.191 + 0.029 \log \frac{i}{o} \text{ Volt}.$$

In dieser Gleichung bezeichnet i resp. o die Konzentration von Thalli- resp. Thallo-Ionen. Die Werte von k und P in Tab. I sind unter der Annahme berechnet, daſs das Konzentrationsverhältnis der Ionen $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$ gleich ist dem Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I} der Gesamtkonzentrationen Thallisalz : Thallosalz.

Daſs diese Annahme richtig ist, wird aus Tabelle II ersichtlich, wo sich zeigt, daſs Verdünnung auſser im letzten Falle keinen Unterschied im Potential ausmacht, d. h. daſs das Verhältnis $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$-Ionen von der Verdünnung unabhängig ist.

Der abweichende Wert der letzten Verdünnung kann vielleicht durch die geringe Thalliumkonzentration der Lösung erklärt werden,

[1] Vergl. hierfür *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 686.

[2] Es ist hier und im folgenden der Mittelwert der Potenz genommen.

infolge deren nicht mehr genügende Depolarisation stattfindet. Oder man kann auch an eine Hydrolyse des Thallisalzes denken, welche eine Verminderung an Thalli-Ionen verursachen würde.

Uns scheint diese letztere Erklärung die wahrscheinlichere von beiden.

Tabelle II.

(HNO_3 = 0.413 mol.)

Verdünnung	Konzentration von $Tl(NO_3)_3$ mol.	$TlNO_3$ mol.	EMK gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	k	$-P_h$
1	0.0336	0.0866	−0.8447	1 : 2.57	$10^{41.18}$	1.193
2	0.01681	0.0433	−0.8443	1 : 2.57		
4	0.0084	0.0216	−0.8445	1 : 2.57		
10	0.00336	0.00866	−0.8445	1 : 2.57		
20	0.00168	0.00433	−0.8443	1 : 2.57		
200	0.000168	0.00043	−0.8417	1 : 2.57		

Die angewandte Salpetersäure war 0.413 mol. — Darauf wurde eine Reihe von Versuchen gemacht, in welchen die Salpetersäure 1.0 mol. war.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle III enthalten:

Tabelle III.

(HNO_3 = 1 mol.)

Konzentration von $Tl(NO_3)_3$ mol.	$TlNO_3$ mol.	EMK gegen N/10 Kalom. Elektrode Volt	ε_h Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	k	$-P_h$
0.0885	0.00108	−0.8841	−1.2211	81.9 : 1	$10^{40.18}$	1.165
0.0442	0.00108	−0.8786	−1.2156	40.9 : 1	$10^{40.24}$	1.167
0.0442	0.00216	−0.8754	−1.2124	20.4 : 1	$10^{40.49}$	1.174
0.0442	0.00432	−0.8690	−1.2060	10.2 : 1	$10^{40.52}$	1.175
0 0442	0.00864	−0.8593	−1.1963	5.1 : 1	$10^{40.52}$	1.175
0.0442	0.01726	−0.8516	−1.1886	2.56 : 1	$10^{40.56}$	1.176
0.0177	0.02175	−0.8366	−1.1736	1 : 1.23	$10^{40.56}$	1.176
0.0044	0.02175	−0.8173	−1.1543	1 : 4.9	$10^{40.49}$	1.174
0.0044	0.0435	−0.8085	−1.1455	1 : 9.9	$10^{40.49}$	1.174
0.0022	0.0435	−0.7995	−1.1365	1 : 19.8	$10^{40.49}$	1.174
0.0011	0.0435	−0.7900	−1.1270	1 : 39.5	$10^{40.44}$	1.173
0.00055	0.0435	−0.7800	−1.1170	1 : 79	$10^{40.42}$	1.172
				Mittelwert:	$10^{40.45}$	1.173

Dafs die Werte für P und k nicht ganz dieselben sind wie im letzten Falle, liegt jedenfalls an einem Unterschied in den Flüssigkeitsketten zwischen den verschieden sauren Lösungen, durch deren Wirkung die EMK gegen die Normalelektrode verkleinert wird.

Die nächste Versuchsreihe wurde gemacht, um zu sehen, ob bei einem geringeren Überschufs an Salpetersäure Verdünnung einen Einflufs auf das Potential hatte, d. h. ob da irgend ein Komplexion oder undissoziiertes Thallisalz zugegen war.

Es erwies sich als unmöglich, sehr verdünnte Säure zu benutzen, da sonst durch Hydrolyse nach folgender Gleichung Abscheidung von $Tl(OH)_3$ eintritt:

$$Tl(NO_3)_3 + 3H_2O \rightleftarrows Tl(OH)_3 + 3HNO_3.$$

Es war aber möglich, noch die folgenden Messungen zu machen, in welchen die Konzentration der Salpetersäure 0.3 mol. war:

Tabelle IV.

(HNO_3 = 0.3 mol.)

Verdünnung	Konzentration von $Tl(NO_3)_3$ mol.	Konzentration von $TlNO_3$ mol.	EMK gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	k	$-P_k$
1	0.00884	0.00866	−0.8630	1.02 : 1	$10^{41.85}$	1.199
2	0.00442	0.00433	−0.8630	1.02 : 1		
5	0.00175	0.00173	−0.8630	1.02 : 1		
10	0.00088	0.00086	−0.8630	1.02 : 1		
50	0.000176	0.000173	−0.8582	1.02 : 1		
100	0.000088	0.000086	−0.8522	1.02 : 1		

Die Werte für 50- und 100fache Verdünnung sind jedenfalls durch Hydrolyse zu erklären, oder wie im ersten Falle (Tabelle II) durch mangelhafte Depolarisation.

Aus den Messungen von Tabelle I bis IV ergibt sich also übereinstimmend, dafs Thallo- und Thallinitrat in dem beträchtlichen untersuchten Verdünnungsintervall ihr Kationenkonzentrationsverhältnis nicht ändern, also in ihrer Ionisation durch Verdünnung ganz gleich beeinflufst werden. Da nun das binäre Thallonitrat wie jeder starke derartige Elektrolyt fast vollständig ionisiert sein dürfte, so folgt sofort das gleiche auch für das Thallinitrat. Das ist von Interesse, weil es sich hier um das Salz eines sehr schwachen Kations handelt, welches gemäfs der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitäts-

theorie offenbar nur durch das stark elektroaffine Anion NO_3' zu solcher Ionisation veranlafst wird.

Die erhaltenen Potentialwerte setzen uns nun in den Stand, für jede beliebige Lösung von Tl^I- und Tl^{III}-Salz das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot\cdot\cdot} : Tl^{\cdot}$ festzustellen, indem wir ihr Oxydationspotential ε_h messen und es in die folgende Gleichung (3) einsetzen:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_h &= 1.199 + 0.029 \log \frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}}{Tl^{\cdot}} \text{ Volt} \\ \text{oder} \quad - \log \frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}}{Tl^{\cdot}} &= \frac{1.199 - \varepsilon_h}{0.029} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Da alle obigen Potentialwerte nicht ausschliefslich der Oxydationstendenz des $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot}$ ihren Ursprung verdanken, sondern noch eine wenn auch kleine Diffusionskraft enthalten, so wurde der P_h-Wert von Tabelle IV, nämlich 1.199, gewählt, wo die Flüssigkeitskette (hier 0.1 *n* KCl/0.3 *n* HNO_3) den geringsten Wert hat.

Merklich und im allgemeinen sehr erheblich anders als bei den Nitraten liegen nun die Verhältnisse bei den anderen Thalliumsalzen.

Thallium-Sulfate.

Analoge Versuche wie mit Nitrat wurden nun mit Thallium-Sulfat gemacht. In den ersten Versuchsreihen haben wir einen Gehalt der Lösungen an Säure von 0.2259 mol. Die Zahlen waren ebenso konstant wie im Falle des Nitrats:

Tabelle V.

(H_2SO_4 = 0.2259 mol.)

Konzentration von		EMK gegen N/10 Kalomel-Elektrode Volt	ε_h Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	k	$-P_h$
$Tl_2(SO_4)_3$ mol.	Tl_2SO_4 mol.					
0.01216	0.000275	−0.8626	−1.1996	44.2 : 1	$10^{39.78}$	1.152
0.01216	0.000550	−0.8570	−1.1940	22.1 : 1	$10^{39.83}$	1.155
0.01216	0.0011	−0.8502	−1.1872	11.0 : 1	$10^{39.89}$	1.157
0.00811	0.0011	−0.8462	−1.1832	7.37 : 1	$10^{39.93}$	1.158
0.00811	0.0022	−0.8381	−1.1751	3.68 : 1	$10^{39.93}$	1.157
0.00486	0.0088	−0.8133	−1.1503	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.158
0.00405	0.0110	−0.8086	−1.1456	1 : 2.7	$10^{39.93}$	1.157
0.00162	0.0165	−0.7910	−1.1280	1 : 10.2	$10^{39.89}$	1.157
0.00081	0.0165	−0.7820	−1.1190	1 : 20.3	$10^{39.89}$	1.157
0.00040	0.0220	−0.7696	−1.1066	1 : 55	$10^{39.89}$	1.157
				Mittelwert:	$10^{39.88}$	1.156

Um den Einfluſs des Säuretiters und den der Verdünnung auf P und k zu sehen, wurden die folgenden Messungen gemacht.

In der nächsten Tabelle war die Schwefelsäure 0.2259 mol.

Tabelle VI.

(H_2SO_4 = 0.2259 mol.)

Verdünnung	Konzentration von $Tl_2(SO_4)_3$ mol.	Konzentration von $Tl_2(SO_4)$ mol.	EMK gegen N/10 Kalomel-Elektrode Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	k	$-P_h$
1	0.00972	0.0176	−0.8133	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.157
2	0.00486	0.0088	−0.8133	1 : 1.8		
4	0.00243	0.0044	−0.8133	1 : 1.8		
10	0.00097	0.00176	−0.8133	1 : 1.8		
20	0.00048	0.00088	−0.8132	1 : 1.8		
200	0.000048	0.000088	−0.8069	1 : 1.8		

Hier wie bei den früheren Fällen zeigen die gröſsten Verdünnungen einen von den anderen abweichenden Wert im Sinne einer relativen Abnahme der Thalli-Konzentration und dies muſs infolgedessen wie im Falle des Nitrats erklärt werden.

Die nächste Tabelle wurde mit einem Gehalt der Lösungen an Schwefelsäure gemessen von nur 0.09037 mol.

Tabelle VII.

(H_2SO_4 = 0.09037 mol.)

Verdünnung	Konzentration von $Tl_2(SO_4)_3$ Mol.	Konzentration von $Tl_2(SO_4)$ Mol.	EMK gegen N/10 Kalomel-Elektrode Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	k	$-P_h$
1	0.00486	0.00884	−0.8283	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163
2	0.00243	0.00442	−0.8288	1 : 1.8		
4	0.00121	0.00221	−0.8289	1 : 1.8		
5	0.00097	0.0017	−0.8287	1 : 1.8		
10	0.00048	0.00088	−0.8288	1 : 1.8		
20	0.00024	0.00044	−0.8280	1 : 1.8		
50	0.000097	0.00017	−0.8275	1 : 1.8		
100	0.000048	0.000088	−0.8255	1 : 1.8		

Daraus ist ersichtlich, daſs wenn wir die Konzentration der Schwefelsäure vermindern, der Wert der Konstanten k und P_h sich

dem von Thalliumnitrat nähert, so dafs wir auch in diesem Falle annehmen können, dafs wir es mit Lösungen zu tun haben, welche nahezu vollkommen und für Thalli- wie Thallosalz gleich dissoziiert sind.

Die Unterschiede zwischen den Messungen mit verschieden konzentrierter Schwefelsäure sind jedenfalls auf die Flüssigkeitsketten zu schieben.

Wegen der Hydrolyse ist es auch hier unmöglich, mit der Verdünnung der Schwefelsäure noch weiter zu gehen.

Die Hydrolyse ist für das Thallisulfat aber deutlich geringer als für das Nitrat; denn die Abscheidung von $Tl(OH)_3$ tritt erst bei geringerer Säurekonzentration ein. Eine geringe Komplexbildung dürfte daher anzunehmen sein.

Thalliumchloride.

Weitere Versuche wurden mit den Chloriden gemacht. Diese Versuche mufsten in Anbetracht der geringen Löslichkeit von Thalliumchlorür, und da sich ein Doppelsalz $TlCl_3.3TlCl$ bildet, welches noch unlöslicher ist als Thalliumchlorür, in relativ verdünnten Lösungen ausgeführt werden. Trotzdem sind die Resultate sehr konstant aufser in den äufserst verdünnten Lösungen.

Die Anfangswerte waren, wie vorhin erwähnt, nicht übereinstimmend, aber in den meisten Fällen fielen nach einer halben Stunde beide Werte zusammen und blieben dann konstant für 24

Tabelle VIII.
(HCl = 0.1901 mol.)

Konzentration von $TlCl_3$ mol.	Konzentration von TlCl mol.	EMK gegen N/10 Kalomel-Elektrode Volt	e_h Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	$-P_h$
0.01531	0.000161	−0.5464	−0.8834	95 : 1	0.826
0.01531	0.000322	−0.5411	−0.8781	47.5 : 1	0.829
0.01531	0.000483	−0.5373	−0.8748	31.8 : 1	0.830
0.01531	0.000805	−0.5311	−0.8681	19.0 : 1	0.832
0.00765	0.001127	−0.5150	−0.8520	6.8 : 1	0.827*
0.00382	0.00322	−0.4925	−0.8295	1.18 : 1	0.827
0.00152	0.00322	−0.4815	−0.8185	1 : 2.1	0.828*
0.00019	0.00322	−0.4569	−0.7939	1 : 16.9	0.828
0.00009	0.00322	−0.4447	−0.7817	1 : 33.8	0.826*
0.000045	0.00322	−0.4370	−0.7740	1 : 67.6	0.827*
				Mittelwert:	0.828

Stunden; länger wurden sie nicht gemessen. In den verdünntesten Lösungen hielt die Konstanz der Werte mindestens 6 Stunden an.

Die Resultate der Tabelle VIII wurden in Gegenwart von 0.1901 mol. HCl erhalten.

Die mit einem Stern bezeichneten Versuche waren an Doppelsalz übersättigt, und dieses kristallisierte, nachdem die Messungen gemacht waren, aus.

Es wurde eine zweite Versuchsreihe mit geringerem Überschufs an Salzsäure gemacht, um den Einflufs auf P und k festzustellen. Der Wert von HCl war 0.1053 mol. (S. Tabelle IX).

Tabelle IX.

(HCl = 0.1053 mol.)

Konzentration von		EMK gegen N/10 Kalomel-Elektrode Volt	ε_h Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	k	$-P_h$
$TlCl_3$ mol.	$TlCl$ mol.					
0.0087	0.00008	−0.5770	−0.9140	108 : 1	$10^{29.48}$	0.855
0.0087	0.000161	−0.5723	−0.9093	54.0 : 1	$10^{29.62}$	0.859
0.0087	0.000322	−0.5650	−0.9020	27.0 : 1	$10^{29.66}$	0.860
0.0087	0.000644	−0.5570	−0.8940	13.5 : 1	$10^{29.66}$	0.860
0.0087	0.00161	−0.5462	−0.8832	5.4 : 1	$10^{29.73}$	0.862
0.0087	0.00322	−0.5393	−0.8763	2.7 : 1	$10^{29.76}$	0.863
0.00696	0.00322	−0.5334	−0.8704	2.16 : 1	$10^{29.69}$	0.861
0.00174	0.00322	−0.5150	−0.8520	1 : 1.85	$10^{29.66}$	0.860
0.00087	0.00322	−0.5043	−0.8410	1 : 3.7	$10^{29.55}$	0.857
0.00043	0.00322	−0.4955	−0.8325	1 : 7.4	$10^{29.59}$	0.858
0.00021	0.00322	−0.4875	−0.8245	1 : 14.8	$10^{29.59}$	0.858
				Mittelwert:	$10^{29.63}$	0.859

Tabelle X.

(HCl = 0.1901 n.)

Verdünnung	Konzentration von		EMK. gegen N/10 Kalomel-Elektrode Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	$\frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{III}}{Tl^{\cdot}/Tl^{I}}$	$-\log\frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}}{Tl^{\cdot}}$
	$TlCl_3$ mol.	$TlCl$ mol.				
1	0.00382	0.00322	−0.4925	1.18 : 1	$10^{-12.57}$	12.5
2	0.00191	0.00161	−0.4921	1.18 : 1	$10^{-12.57}$	12.5
4	0.00095	0.00080	−0.4919	1.18 : 1	$10^{-12.57}$	12.5
5	0.00076	0.00064	−0.4920	1.18 : 1	$10^{-12.57}$	12.5
10	0.00038	0.00032	−0.4915	1.18 : 1	$10^{-12.67}$	12.6
20	0.00019	0.00016	−0.4910	1.18 : 1	$10^{-12.67}$	12.6
50	0.000076	0.000064	−0.4911	1.18 : 1	$10^{-12.67}$	12.6
100	0.000038	0.000032	−0.4863	1.18 : 1	$10^{-12.77}$	12.7

Die Zahlen in Tabelle X sind durch Verdünnungen erhalten. In diesen, wie in allen anderen Verdünnungsversuchen, ist die Konzentration der Säure konstant gehalten.

In Tabelle X war wie in VIII HCl = 0.1901 mol.

Die Messungen von Tabelle XI waren in 0.02376 mol. Salzsäure gemacht.

Tabelle XI.

(HCl = 0.02376 n.)

Verdünnung	Konzentration von $TlCl_3$ mol.	$TlCl$ mol.	EMK gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	$\frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{III}}{Tl^{\cdot}/Tl^{I}}$	$-\log \frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}}{Tl^{\cdot}}$
1	0.00382	0.00322	−0.5990	1.18 : 1	$10^{-9.01}$	8.94
2	0.00191	0.00161	−0.5981	1.18 : 1	$10^{-9.06}$	8.98
4	0.00095	0.00080	−0.5979	1.18 : 1	$10^{-9.05}$	8.98
5	0.00076	0.00064	−0.5988	1.18 : 1	$10^{-9.02}$	8.95
10	0.00038	0.00032	−0.5982	1.18 : 1	$10^{-9.05}$	8.98
20	0.00019	0.00016	−0.5965	1.18 : 1	$10^{-9.10}$	9.03
50	0.000076	0.000064	−0.5960	1.18 : 1	$10^{-9.13}$	9.06
100	0.000038	0.000032	−0.5960	1.18 : 1	$10^{-9.13}$	9.06

Die obigen Zahlen waren nicht so konstant wie die andern und nur reproduzierbar innerhalb ±0.001 Volt.

Das Doppelsalz $TlCl_3.3TlCl$ wurde nunmehr untersucht. Es wurde hergestellt durch Mischen von Thallo- und Thallichlorid.

Die Lösung wurde abgedampft, und die heiſse Lösung von den gelben Kristallen abfiltriert. Diese wurden durch Waschen mit ganz verdünnter Salzsäure gereinigt und dann aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

In diesen wurde Thalli-, Chlor- und Gesamtthalliumgehalt nach der gewöhnlichen, vorhin beschriebenen Methode bestimmt und folgende Resultate erhalten:

	Gefunden:	Ber. für $TlCl_3 3TlCl$:
Tl^{III}	19.9 %	19.8 %
$Tl^{III} + Tl^{I}$	79.0 „	79.3 „
Cl	20.5 „	20.7 „

Da das Salz in reinem Wasser hydrolysiert wird, so wurde es in ganz verdünnter Salzsäure 0.002168 mol. gelöst, um eine bei 25° gesättigte Lösung zu erhalten. Diese Löslichkeit wurde zu 0.00333 mol. durch Abdampfen in einem Platintiegel gefunden.

Diese Lösung wurde mit Salzsäure von der oben angegebenen Stärke verdünnt und die Messungen ergaben folgende

Tabelle XII.

(HCl = 0.002168 n.)

Verdünnung	Konzentration von			EMK gegen N/10 Kalom.-Elektrode V.	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	$\frac{Tl^{\cdots}/Tl^{III}}{Tl^{\cdot}/Tl^{I}}$	$-\log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}}$
	$TlCl_3$	TlCl	$TlCl_3 \cdot 3\,TlCl$				
gesättigt	0.00333	0.00999	0.00333	− 0.6220[1]	1 : 3	$10^{-7.85}$	7.83
$^1/_2$ ges.	0.00166	0.00499	0.00166	−0.6399	1 : 3	$10^{-7.08}$	7.56
$^1/_5$ ges.	0.00066	0.00199	0.00066	−0.6556	1 : 3	$10^{-6.55}$	7.08
$^1/_{10}$ ges.	0.00033	0.00099	0.00033	−0.6652	1 : 3	$10^{-6.22}$	6.70
$^1/_{50}$ ges.	0.000066	0.000199	0.000066	−0.6750*	1 : 3	$10^{-5.89}$	6.37
$^1/_{100}$ ges.	0.000033	0.000099	0.000033	− 0.6740*	1 : 3	$10^{-5.92}$	6.40

[1] ε_h = −0.958.

Die zweite Messungsreihe für dieses Komplexsalz wurde in 0.00069 molarer HCl gemacht.

Die stärksten Lösungen, die gemessen wurden, waren bei 25° gesättigt und enthielten 0.00354 Mol des Salzes im Liter.

Tabelle XIII.

(HCl = 0.00069 n.)

Verdünnung	Konzentration von			EMK gegen N/10 Kalom.-Elektrode V.	Verhältnis Tl^{III}/Tl^{I}	$\frac{Tl^{\cdots}/Tl^{III}}{Tl^{\cdot}/Tl^{I}}$	$-\log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}}$
	$TlCl_3$	TlCl	$TlCl_3 \cdot 3\,TlCl$				
gesättigt	0.00354	0.01062	0.00354	−0.6272	1 : 3	$10^{-7.51}$	7.99
$^1/_2$ ges.	0.00177	0.00531	0.00177	− 0.6472	1 : 3	$10^{-6.86}$	7.34
$^1/_5$ ges.	0.00070	0.00212	0.00070	—0.6710	1 : 3	$10^{-6.02}$	6.50
$^1/_{10}$ ges.	0.00035	0.00106	0.00035	− 0.6835	1 : 3	$10^{-5.60}$	6.08
$^1/_{50}$ ges.	0.00007	0.000212	0.00007	−0.7035	1 : 3	$10^{-4.92}$	5.40
$^1/_{100}$ ges.	0.000035	0.000106	0.000035	−0.7050*	1 : 3	$10^{-4.87}$	5.35

Aus den für Chlorid erhaltenen Zahlen ergibt sich zunächst, dafs die Potentiale von denen der Nitrate um etwa 0.3 Volt nach der Reduktionsseite entfernt liegen.

Es kann nicht zweifelhaft sein, dafs dies an der sehr viel geringeren relativen Thalli-Ionenkonzentration liegt, dafs also von dem Thallisalz nur ein sehr kleiner Teil selbständige $Tl^{\cdots}$-Ionen erzeugt,

während der überwiegende Teil in Gestalt komplexer Ionen vorhanden ist. Dafür zeugen 1. die in fester Form bekannten Thallikomplexsalze, 2. die sehr viel geringere Hydrolysierbarkeit der Thallichloridlösungen, die es z. B. ermöglicht, bis zu Säuretitern von ca. 0.0007 herabzugehen, während das Nitrat nur ca. 0.3 als tiefsten Säuretiter vertrug.

Nach der ABEGG-BODLÄNDERschen Elektroaffinitätstheorie ist zudem das Cl′-Ion ein solches, das zur Komplexbildung, namentlich in Kombination mit einem so schwachen Kation wie $Tl^{\cdots}$, sehr viel stärker geneigt ist, als NO_3' oder SO_4'', und so bieten die mitgeteilten Messungen zugleich eine schöne Bestätigung für diese Theorie. Sie zeigen zugleich, ebenfalls im Einklang mit ihr, dafs die viel schwächer elektroaffine *i*-Stufe auch viel weiter in die Komplexbildung hineinbezogen wird als die *o*-Stufe.[1]

Die hier erhaltenen Daten zeigen ferner, dafs, wie zu erwarten, die Lösungen des Doppelsalzes Tl_3TlCl_6 in ihren Potentialen, also wohl in jeder Beziehung, identisch mit den Mischungen der komponenten TlCl und $TlCl_3$ sind.

Schliefslich zeigt der Einflufs der Verdünnung, dafs die komplexen Thallichloranionen bei weitgehender Verdünnung allmählich unter Spaltung in $Tl^{\cdots}$ und Cl′ zerfallen; daher nähern sich die Chloridpotentiale bei grofsen Verdünnungen deutlich den Nitratpotentialen, indem die aus den Komplexen abgespaltenen $Tl^{\cdots}$-Ionen das Oxydationspotential erhöhen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für den Zerfall der Komplexe

$$TlCl_6''' \rightleftarrows Tl^{\cdots} + 6Cl'$$

die Beziehung:

$$(Tl^{\cdots}) = \text{konst.}\ \frac{(TlCl_6''')}{(Cl')^6},$$

die $Tl^{\cdots}$-Konzentration mufs also wegen der hohen Potenz des Cl′ sehr empfindlich gegen die Cl′-Konzentration sein, und auch dies kommt in den Messungen deutlich zum Ausdruck: erst bei sehr kleinen HCl-Gehalten tritt nämlich eine erhebliche Annäherung der Chlorid- an die Nitratpotentiale in Erscheinung, und auch die Verdünnung ist in dieser Richtung um so wirksamer, je weniger Cl′ die Lösung enthält (vgl. z. B. Tabelle X und XIII).

[1] Vergl. auch die soeben erschienene Inaug.-Diss. H. SCHÄFER, Breslau 1905, die gleiches für die Ferri-Ferrooxalate nachweist.

Nachdem somit der Unterschied der Nitrat- und Chloridgemische auf die Komplexbildung letzterer zurückgeführt ist, läſst sich nunmehr der Unterschied in ihren Potentialen mit Hilfe der obigen Formel (3) dazu benutzen, zunächst die in jedem Chloridgemisch vorhandenen Konzentrationsverhältnisse $Tl^{\cdots} : Tl^{\cdot}$ zu berechnen unter Zugrundelegung dessen, daſs in den Nitratgemischen das Verhältnis der Ionen- gleich dem der Salzkonzentrationen ist. Und da man ferner die Ionisation des Thallosalzes auch im Chlorid als nahezu vollständig ansetzen darf, so kann man die $Tl^{\cdot}$-Ionenkonzentration mit der des Thallosalzes als nahezu gleich annehmen und aus dieser daher auch die absolute $Tl^{\cdots}$-Konzentration mittels der relativen $(Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot})$ erhalten, die mittels Gleichung (1) berechenbar sind. Nach dieser Gleichung war nämlich

$$-\varepsilon_h = 1.199 + 0.029 \log \frac{(Tl^{\cdots})}{(Tl^{\cdot})} \qquad (3)$$

oder

$$\log (Tl^{\cdots}) = -\frac{1.199 + \varepsilon_h}{0.029} + \log (Tl^{\cdot}).$$

Mittels dieser Formel sind die in Tabelle VIII bis XIII und der folgenden XIV aufgeführten $Tl^{\cdots}$-Konzentrationen berechnet worden.

Man findet dort unter $\log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}}$ den Logarithmus dieses Ionenkonzentrationsverhältnisses; und in den Tabellen, wo das gegenseitige Konzentrationsverhältnis der Salze variiert ist, wurde das Ionenverhältnis unter $\frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}} \Big/ \frac{Tl^{III}}{Tl^{I}}$ mit dem Salzverhältnis verglichen. Aus der Betrachtung dieser letzteren Kolumnen geht hervor, daſs bei erheblichem Überschuſs an Cl'-Ionen das Ionenverhältnis proportional dem Salzverhältnis bleibt, und erst bei starker Verdünnung, auch des Cl'-Überschusses, vermehren sich die $Tl^{\cdots}$-Ionen merklich im Verhältnis zum Tl^{III}-Salz. Für die Messungen in Tabelle XII und XIII ist dies letztere Verhältnis in folgender Tabelle XIV noch besonders zusammengestellt.

(S. Tabelle XIV, S. 394.)

Mit Hilfe dieser $Tl^{\cdots}$- und der leicht mit ihrer Kenntnis erhältlichen Cl'-Konzentrationen wären alle Daten vorhanden, um den Typus des in Lösung vorhandenen Komplexsalzes zu berechnen;

Tabelle XIV.

Aus Tabelle XII			Aus Tabelle XIII		
Tl^{III}	$Tl^{\cdots}$ (ber.)	$Tl^{III} / Tl^{\cdots}$ Verhältnis	Tl^{III}	$Tl^{\cdots}$ (ber.)	$Tl^{III} / Tl^{\cdots}$ Verhältnis
$10^{-2.48}$	$10^{-10.07}$	$10^{7.59}$	$10^{-2.45}$	$10^{-9.80}$	$10^{7.35}$
$10^{-2.78}$	$10^{-9.68}$	$10^{6.9}$	$10^{-2.75}$	$10^{-9.41}$	$10^{6.66}$
$10^{-3.18}$	$10^{-9.58}$	$10^{6.3}$	$10^{-3.15}$	$10^{-8.98}$	$10^{5.83}$
$10^{-3.48}$	$10^{-9.51}$	$10^{6.03}$	$10^{-3.45}$	$10^{-8.86}$	$10^{5.41}$
$10^{-4.18}$	$10^{-9.87}$	$10^{5.69}$	$10^{-4.15}$	$10^{-8.88}$	$10^{4.75}$
$10^{-4.48}$	$10^{-9.85}$	$10^{5.37}$	$10^{-4.45}$	$10^{-9.11}$	$10^{4.66}$

jedoch erwies sich dies als untunlich, da offenbar mehrere Komplexanionen verschiedener Formel im Gleichgewicht nebeneinander bestehen. Hiermit in Übereinstimmung sind auch feste Doppelsalze verschiedener Formel wie $TlTlCl_4$ aufser Tl_3TlCl_6 bekannt.

Thalli-Komplexe.

Im Anschlufs hieran wurde noch eine Reihe orientierender Versuche über die Komplexbildungstendenz des Thalli mit anderen Anionen angestellt.

Die dabei angewandte Methode ist folgende: Einer $Tl^{\cdots} \mid Tl^{\cdot}$-Lösung, deren Potential und Zusammensetzung genau bekannt war, wurden äquivalente Mengen verschiedener Kaliumsalze zugewogen und das neue Potential bestimmt.

Auf diese Weise war es möglich festzustellen, ob die verschiedenen Salze eine gröfsere oder geringere $Tl^{\cdots}$-Ionenkonzentration besafsen als die ursprüngliche Lösung. Die angewandte Lösung war eine Mischung von 0.00348 mol. $TlCl_3$ mit 0.000644 mol. TlCl in Gegenwart von 0.0421 mol. HCl, zu der die folgenden Salze in den angegebenen Mengen hinzugefügt wurden.

(S. Tabelle XV, S. 395.)

Aufser den oben angegebenen Salzen wurden noch untersucht KJO_3, KJO_4 und K_2CO_3, aber in den beiden ersten Fällen lag das Potential über $TlCl_3 \mid TlCl$ und im Falle von K_2CO_3 fiel sofort Hydroxyd aus. Im Falle des Bromids, das in obiger Tabelle enthalten ist, fiel ein schwacher Niederschlag von Bromiddoppelsalz aus. Bei Anwendung von Rhodanid fiel nach kurzer Zeit Hydroxyd aus.



Tabelle XV.

(HCl = 0.0421 n.)

Gemischte Lösung enthielt	EMK gegen N/10 Kalomel-Elektrode Volt	$-\log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}}$	Konzentr. Tl^{I} mol.	Konz. $Tl^{\cdots}$ (ber.)
$TlCl_3$ + TlCl	−0.592	9.03	0.000644	$10^{-12.22}$
+ Natriumtartrat N/10	−0.561	10	0.000644	$10^{-13.2}$
+ Natriumacetat N/5	−0.524	11.38	0.000644	$10^{-14.57}$
+ Kaliumcyanat N/10	−0.508	11.93	0.000644	$10^{-15.12}$
+ Kaliumoxalat N/5	−0.429	14.66	0.000644	$10^{-17.85}$
+ Kaliumbromid N/10	−0.415	15.14	$<$0.000644	$<10^{-18.33}$
+ Kaliumnitrit N/5	−0.340	17.72	0.000644	$10^{-20.91}$
+ Kaliumjodid N/10	−0.328	19	$<$0.000644	$<10^{-22}$
+ Kaliumrhodanid N/5	−0.267	20.24	0.000644	$10^{-23.43}$
+ Kaliumsulfit N/5	−0.005	29.27	0.000644	$10^{-32.46}$
+ Kaliumcyanid N/5	+0.028	30.42	0.000644	$10^{-33.61}$
+ Kaliumthiosulfat N/5	+0.2106	35.64	0.000644	$10^{-38.83}$

Beim Jodid zeigte sich ein Niederschlag von Jod und TlJ, die Lösung war also an TlJ und Jod gesättigt; das Potential würde also das Jodpotential sein und gleichzeitig das von $Tl^{\cdots} \mid Tl^{\cdot}$, da Gleichgewicht vorhanden ist.

Es zeigt sich also, dafs Thiosulfat, Cyanid und Sulfit sehr stark komplex sind. EULER[1] mafs den Thallothiosulfatkomplex und fand, dafs in einer an Komplexsalz $Na_3Tl(S_2O_3)_2$ 0.05 mol. Lösung $2.7 \cdot 10^{-4}$ mol. $= 10^{-3.57}$ Thalloionen waren.

Die Werte für Thalliionen in Tab. XV sind aus der Gleichung (3) berechnet unter der Annahme, dafs $Tl^{\cdot} = 10^{-3.19} = 0.000644$ ist. Diese Annahme ist aber nur als obere Grenze anzusehen, da, wie man sieht, auch Thallo Komplexe bildet.

Das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdots} \mid Tl^{\cdot}$ (in der 3. Kolumne von Tab. XV) wird aber von dieser Unsicherheit nicht berührt, selbst wenn das Thallosalz nicht vollkommen dissoziiert wäre.

Die Tabelle XV zeigt wieder sehr deutlich, dafs von den zwei Oxydationsstufen die höhere die komplexere ist.[2]

Hydrolyse von Thalliumnitrat.

Die Schwierigkeit, die sich bei der Verdünnung von Thalliumnitrat gezeigt hatte infolge des Ausfallens von Thalliumhydroxyd,

---

[1] EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1707.

[2] ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453.

führte zu der Untersuchung des hydrolytischen Gleichgewichts, d. h. der Reaktion, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$Tl(NO_3)_3 + 3H_2O \rightleftarrows Tl(OH)_3 + 3HNO_3.$$

Die in der Lösung befindliche $Tl(OH)_3$ Menge können wir vernachlässigen; denn es zeigte sich, dafs 100 ccm der Lösung, mit Thallihydroxyd geschüttelt und zur Trockne eingedampft, eine ganz minimale praktisch unwägbare Menge von Thalliumhydroxyd hinterliefsen. Alles gelöste Tl ist also als $Tl(NO_3)_3$ vorhanden.

Wir können jedenfalls die Massenwirkungsgleichung schreiben:

$$[Tl(NO_3)_3] = \text{konst.}\ [HNO_3]_3 \quad \text{oder} \quad a = k(b)^3,$$

wo a und b die Konzentration von $Tl(NO_3)_3$, resp. HNO_3 in der Lösung sind, und die Massen von H_2O und $Tl(OH)_3$ als konstant in k eingehen.

Die angewandte Methode war folgende: Entweder wurde Thalliumnitrat und Wasser oder Thalliumhydroxyd und Salpetersäure bei 25° im Thermostaten zwei Tage lang geschüttelt, nach welcher Zeit sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Dann wurden die Flaschen im Thermostaten hängen gelassen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hatte und darauf eine bestimmte Menge abpipettiert und folgendermafsen analysiert:

Zuerst wurde mit Natronlauge titriert und Phenolphtalein als Indikator benutzt. Dieses ergab den Gesamtsäuregehalt, d. h. die freie wie die an Thallium gebundene Säure; dann wurde die titrierte Lösung mit etwas Schwefelsäure behandelt, um das Hydroxyd, welches sich gebildet hatte, zu lösen. Darauf wurde die Lösung verdünnt, so dafs die vorhandene Salpetersäure keinen oder nur einen sehr kleinen Einflufs auf die Bestimmung des Thallium haben konnte. Das Thallium wurde nun durch Hinzufügen von Jodkalium und Titrieren des dabei freiwerdenden Jods durch Thiosulfat bestimmt.

Die Resultate sind in Tabelle XVI gegeben.

(Siehe Tabelle XVI, S. 397.)

Die Konstanz der Werte kann als genügend betrachtet werden, wenn wir bedenken, dafs in den Versuchen mit dem geringsten Thalliumgehalt 1 ccm Thiosulfat für 20 ccm der Lösung gebraucht wurden und in den letzten Versuchen 234 ccm für dieselbe Menge erforderlich waren. Aufserdem kann man die Titration von Jod in Gegenwart von Salpetersäure nicht gerade als für die

Tabelle XVI.

Versuch		Gesamt-konz. HNO_3 mol.	Freie HNO_3 *b* mol.	Konz. $Tl(NO_3)_3$ *a* mol.	$\frac{b^3}{a}$	$\frac{b}{a}$
I.	$Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0.4443	0.4239	0.00683	11.15	62.1
II.	$Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0.2734	0.2699	0.00112	17.57	246.7
III.	$Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0.2568	0.2540	0.00094	17.43	270.2
IV.	$Tl(OH)_3 + HNO_3$	0.4785	0.4594	0.006389	15.18	71.93
V.	$Tl(OH)_3 + HNO_3$	0.8648	0.7411	0.04125	9.87	17.97
VI.	$Tl(OH)_3 + HNO_3$	0.4307	0.4154	0.00511	14.03	81.28
VII.	$Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0.3426	0.3[illegible]60	0.00223	17.00	150.7
VIII.	$Tl(NO_3)_3 + H_2O$	2.7180	1.4277	0.4301	6.76	2.8
				Mittelwert:	13.6	

Resultate günstig betrachten. Schliefslich wird die als Differenzbestimmung schon unsichere freie HNO_3 noch in 3. Potenz erhoben.

Die Kolonne b/a ist aufgeführt, um zu zeigen, dafs die Schwankungen der Kolonne b^3/a nur von Versuchsfehlern herrühren.

Aus diesen Zahlen geht als bemerkenswertes Ergebnis hervor, dafs sowohl die Ionisation wie die Hydrolyse des Thallinitrats gleichzeitig an allen drei Valenzen erfolgt, also nicht stufenweise, wie dies bei den U-, Bi, Sb- u. a. Salzen der Fall zu sein scheint.

Aus den obigen Werten kann man das Löslichkeitsprodukt von Thalliumhydroxyd berechnen und daraus seine Löslichkeit bestimmen: es sei

$$(Tl^{\cdot\cdot\cdot}) \cdot (OH)^3 = L \text{ (Löslichkeitsprodukt).}$$

Die Konzentration der Thalliionen ist direkt aus der Titration bekannt und in der obigen Tabelle als $Tl(NO_3)_3$ angegeben.

Die Konzentration der OH′-Ionen kann aus der Konstanten k_w des Wasserionisationsgleichgewichts erhalten werden

$$H^{\cdot} \cdot OH' = K_w = 1.2 \cdot 10^{-14}.$$

Daraus ergibt sich

$$Tl^{\cdot\cdot\cdot} \cdot \left(\frac{K_w}{H^{\cdot}}\right)^3 = L$$

$$\frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot} \cdot (1.2 \cdot 10^{-14})^3}{(H^{\cdot})^3} = L.$$

Die H˙-Ionen-Konzentration ist ebenfalls aus den Zahlen der obigen Tabelle bekannt (= freie HNO_3), so dafs wir L aus den Zahlenwerten der obigen Tabelle berechnen können.

Da sich nämlich aus Tab. XVI ergeben hatte, dafs $(H^{\cdot})^3/Tl^{\cdot\cdot\cdot} = 13.6$, so wird damit schliefslich:

$$L = \frac{(1.2 \cdot 10^{-14})^3}{13.6} = 10^{-52.896}.$$

Die Löslichkeit in Mol/l folgt aus dem Löslichkeitsprodukt folgendermaſsen:

Seien c_1 und c_2 die Konzentrationen von $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, resp. OH'-Ionen, dann ist $c_1 \cdot (c_2)^3 = L$, aber es ist in reinem nur mit $Tl(OH)_3$ gesättigtem Wasser $(OH') = 3(Tl^{\cdot\cdot\cdot})$ oder $c_2 = 3c_1$; setzen wir c_2 oben ein, so ergibt sich

$$c_1 \cdot (3c_1)^3 = 27c_1^4 = L.$$

c_1 ergibt sich aus der Konzentration von Thalliumhydroxyd, wenn wir annehmen, daſs dasselbe nahezu vollkommen dissoziiert ist, was hier wohl berechtigt ist wegen der geringen Löslichkeitskonzentration von Thalliumhydroxyd, so daſs wir erhalten

$$c_1 = \sqrt[4]{L/27}$$

d. h. die Löslichkeit ist $\sqrt[4]{L/27} = 10^{-13.58}$ Mol $Tl(OH)_3$ im Liter.

Da es unmöglich ist, die Leitfähigkeit reiner Thallisalzlösungen infolge ihrer leichten Hydrolysierbarkeit in Wasser zu messen, so wurde ein Versuch gemacht, die elektrische Leitfähigkeit von Thallinitrat aus den bei den Hydrolysierversuchen erhaltenen Gleichgewichtsmischungen zu bestimmen. Die Methode bestand in der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit der Mischung, woraus die des Thalliumnitrats berechnet wurde. Daſs es nicht möglich war, die gewünschten Resultate zu erhalten, ist aus rein mathematischen Betrachtungen ersichtlich.

Wir haben in unserer Gleichung folgende Gröſsen:

$$\varDelta_0 = K_0 C_0 + K_1 C_1 \text{ oder } K_1 = \frac{\varDelta_0 - K_0 C_0}{C_1}.$$

$\varDelta_0$ sei die spezifische Leitfähigkeit der Mischung, die durch Messung bestimmt ist. K_0 ist die molekulare Leitfähigkeit der freien Salpetersäure, die in der Lösung enthalten ist, und K_1 ist die gesuchte spezifische Leitfähigkeit des Thalliumsalzes. C_0 und C_1 sind die Konzentrationen der Salpetersäure, resp. des Thalliumnitrats. Die beiden Werte $\varDelta_0$ und $K_0 \cdot C_0$ sind groſs im Vergleich zum Werte C_1, so daſs wir eine kleine Differenz von zwei groſsen Werten durch eine kleine Zahl zu dividieren haben, welche nicht mit gröſserer Genauigkeit als 1 $^0/_0$ bekannt ist.

Auſserdem können wir, obgleich die molekulare Leitfähigkeit von reiner HNO_3 bei allen Konzentrationen bekannt ist, doch nicht sagen,

dafs das Hinzufügen von Thallinitrat dieselbe nicht verändert, so dafs sich hier wahrscheinlich ein Fehler in $K_0 \cdot C_0$ einschleicht, welcher, wenn auch nur 1 % für den Wert $K_0 \cdot C_0$ doch den Wert $\varDelta_0 - K_0 \cdot C_0$ um 50 % oder noch mehr unsicher machen kann. Und wird dieser Wert dann noch durch eine sehr kleine Zahl dividiert, so wird der Fehler noch gröfser, so dafs es nicht wunderbar ist, wenn Versuche nach dieser Richtung hin nicht die gewünschte Aufklärung gaben.

Oxydationsgleichgewichte des Thalliums.

1. Das Gleichgewicht mit Sauerstoff.

Beim Studium des Thalliumnitrats zeigte es sich, dafs hier eine Methode nahe lag, um das Oxydationspotential des Sauerstoffes zu messen. Man kann nämlich eine Substanz durch Sauerstoff nur bis zu dem Punkte oxydieren, wo das Potential des Oxydationsproduktes mit dem des Sauerstoffes gleich wird. Und die Tatsache, dafs das Oxydationspotential des Thalliumnitrats (1.19 Volt) so nahe dem des Sauerstoffes (ca. 1.1 Volt) ist, legte den Gedanken nahe, dafs es möglich sein würde, Thallonitrat durch Sauerstoff zu oxydieren, bis das Potential des entstehenden Gemisches $Tl^{\cdot} + Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ sich nicht mehr änderte, d. h. bis das Thalli-Thallo-Gemisch den Wert des Sauerstoffpotentials erreicht hatte.

Dann hätten wir, indem wir das Potential dieses Gemisches messen, zugleich das Sauerstoffpotential.

Wir könnten auch die Lösung analysieren und aus dem Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot} : Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ die Oxydationskraft des Sauerstoffs in Volt berechnen.

Wenn wir für Sauerstoff den Wert -1.14 Volt[1] annehmen, können wir das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot} : Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ berechnen, welches dem Gleichgewicht entspricht:

$$1.14 = 1.191 + \frac{0.058}{2} \log \frac{i}{o} \cdot$$

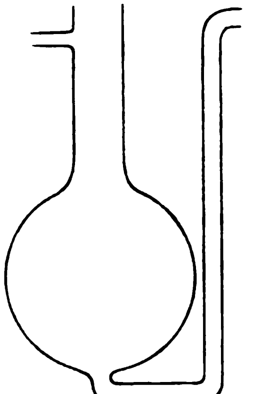
Daraus folgt

$$\log \frac{i}{o} = -1.75 \text{ oder } \frac{i}{o} = 10^{-1.75} = 0.018 .$$

Danach würde durch Sauerstoff unter atmosphärischem Druck und in einer 1 n. H-Ionenlösung Thallonitrat zu 1—2 % oxydiert werden.

[1] Bose, *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 406.

Dafs Sauerstoff nicht ohne weiteres auf $TlNO_3$ einwirkt, wurde durch einen Versuch festgestellt, aber in Gegenwart von Platin fand Oxydation statt.



Bei den ersten Versuchen wurde eine Lösung von Thallonitrat in ein Gefäfs, wie es nebenstehende Abbildung zeigt, getan, und Sauerstoff hindurchgeleitet. Nach ein oder zwei Tagen wurde das Potential wieder gemessen und es zeigte sich, dafs es konstant geblieben war, d. h. es hatte keine Oxydation stattgefunden.

Dann wurde eine Platinelektrode in die Lösung getaucht und wieder Sauerstoff durchgeleitet.

Auch hier fand keine Oxydation statt.

Dann wurde dieses Platinblech mit Platinschwarz überzogen, anodisch polarisiert und in die Lösung getaucht. Dies verursachte sofort eine Oxydation, aber sie ging nur bis zu einem bestimmten Punkte. Dann wurde das Platinblech mehrere Male polarisiert und Sauerstoff andauernd durch die Lösung geleitet. Das Potential stieg, aber mit abnehmender Geschwindigkeit, bis ein Punkt erreicht war, wo es still stand. Der Grund, weshalb Sauerstoff durch die Lösung geleitet wurde, war, zu verhindern, dafs der im Platin durch die Polarisation gelöste Sauerstoff das Thallosalz über den Gleichgewichtspunkt hinaus oxydieren konnte, da er sich in demselben in gröfserer Konzentration befindet, als dem Druck einer Atmosphäre entspricht.

Es war möglich, die Oxydation der Lösung durch das polarisierte Platin über das Gleichgewicht hinauszutreiben, d. h. das Potential wuchs dann noch weiter an, aber sobald Sauerstoff hindurchgeleitet wurde, fiel es wieder auf seinen Gleichgewichtswert, indem so gewissermafsen der Siedeverzug des unter mehr als Atmosphärendruck befindlichen Sauerstoffs aufgehoben wird.[1]

Der endliche Potentialwert wurde gegen eine normale Kalomelelektrode gemessen mit n. KNO_3 als indifferentem Elektrolyten und ergab -0.8340 Volt. Dies auf die Wasserstoffelektrode umgerechnet, ergibt $\varepsilon_h = -1.117 \pm 0.001$ Volt. Darin ist noch enthalten die

[1] Man kann in diesem Sinne offenbar — ein scheinbares Paradoxon — mittels Sauerstoffdurchleiten eine Reduktion bewirken.

Flüssigkeitskette 1 n. HNO_3 | 1 n. KNO_3. Diese ist nach NERNST für eine Säure und ihr Kaliumsalz 0.0215 Volt[1], so dafs der Wert jetzt -1.1385 ± 0.001 Volt beträgt. Dieser Wert stimmt vorzüglich mit dem von BOSE[2] gefundenen überein.

Es ist bekannt, dafs eine Platinelektrode sehr langsam mit Sauerstoff ins Gleichgewicht kommt.

Bei den früheren Versuchen zeigte sich, dafs ein Thallosalz auch sein Gleichgewicht mit Sauerstoff und Thallisalz sehr langsam erreicht, so dafs die obige Reaktion in doppeltem Sinne als katalytisch betrachtet werden mufs:

Das Thalliumsalz ist ein Katalysator für das Platinsauerstoffgleichgewicht, und das Platin ein Katalysator für die Thallooxydation.

Der obige Versuch wurde doppelt gemacht und war reproduzierbar.

Die Konzentration des Thallosalzes hat keinen Einflufs auf das Resultat, da, wie die obige Gleichung zeigt, das Potential nur von dem Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$ abhängt.

2. Das Gleichgewicht von Thallo- und Thallisalz mit Thalliummetall.

Die Kenntnis der Konstanten in unserer Gleichung (3) setzt uns ferner in den Stand, nach dem Vorgang von LUTHER[3] zu berechnen, wie weit ein Thallisalz durch Tl-Metall reduziert werden mufs.

Aus den Messungen von NEUMANN[4] kennen wir nämlich die Tendenz

$$Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl_{met} = -0.32 + 0.058 \log o \text{ Volt } (H_2/H^{\cdot} = o)$$

und aus (3)

$$Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl^{\cdot} = +1.19 + 0.029 \log \frac{i}{o} \text{ Volt.}$$

Normieren wir die o-Konzentration auf $o = 1$, so würde im allgemeinen in der galvanischen Kombination

$$Tl_{met} \Big/ \begin{matrix} Tl^{\cdot} \\ 1\,n \end{matrix} \Big/ \begin{matrix} Tl^{\cdot}, & Tl^{\cdots} \\ 1\,n & i \end{matrix} \Big/ Pt$$
$$+ \cdots \succ$$

ein Strom in der Pfeilrichtung fliefsen, der an der Tl-Elektrode Metall in $Tl^{\cdot}$ oxydiert, an der *Pt*-Elektrode $Tl^{\cdots}$ zu $Tl^{\cdot}$ reduziert, und zwar mit der Kraft ($Tl^{\cdot} = 1\,n$)

---
[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 169.
[2] *Z. anorg. Chem.* **30**, 406.
[3] LUTHER u. WILSON, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 488.
[4] *Ztschr. phys. Chem.* **14** (1894), 193.

$$\varepsilon = +0.32 + 1.19 + 0.029 \log i.$$

Dieser chemische Vorgang würde erst dann zum Stillstand kommen, wenn $\varepsilon = o$ wird. Dann müfste aber

$$\log i = -\frac{1.51}{0.029} = -52, \text{ d. h. } i = 10^{-52}$$

geworden sein. Diese Quantitäten von Thallisalz sind natürlich unterhalb jeder Nachweisbarkeit, so dafs praktisch gesprochen, Thallisalz durch Tl-Metall vollständig zu Thallosalz reduziert wird. Dies gilt auch für Lösungen, die infolge starker Komplexbildung schon wenig $Tl^{\cdots}$-Ionen enthalten; denn selbst in Thiosulfat fanden wir oben (S. 395 Tabelle XV) die $Tl^{\cdots}$-Konzentration noch zu etwa 10^{-36}, d. h. 10^{16}-fach zu grofs, um mit Tl-Metall verträglich zu sein.

Aus obigen Gleichungen kann man nach der Methode von Luther und Wilson (l. c.) leicht die Tendenz berechnen:

$$\varepsilon_{h\,(Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl\,met)} = +0.685 + \frac{0.058}{3} \log i \text{ Volt.}$$

3. Die Gleichgewichte mit den Halogenen.

a) Chlor.

Chlor von einer Atmosphäre Druck besitzt ein Oxydationspotential gegen 1 n. Cl'-Lösung

$$Cl_2 \dashrightarrow Cl' = +1.39 \text{ Volt}$$

d. h. etwa + 0.25 Volt mehr als Sauerstoff. Seine Oxydationskraft gegenüber Thallosalz mufs daher der des Sauerstoffs erheblich überlegen sein. In der Tat lehrt die Erfahrung, dafs Thallosalz ohne merklichen Rest in Thallisalz übergeführt wird. Dies geschieht sogar noch weiter als nach der Differenz der Cl_2/Cl'- und $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$-Potentiale 1.39 resp. 1.19 zu erwarten, da, wie oben gezeigt, wegen der Komplexbildung die Tl-Chloridpotentiale erheblich niedriger liegen als 1.19 Volt (ca. 0.9 s. Tab. XVI, S. 407).

Speziell aus den Messungen der mit Thallo-Thallichlorid gesättigten Lösungen läfst sich eine interessante Berechnung anstellen: es ist nämlich möglich, den Dissoziationsdruck des darin gebundenen Chlors zu berechnen, da wir hier eine sichere Kenntnis der Konzentration der beiden Valenzstufen in den festen Salzen haben.

Wir haben eine gesättigte Lösung des Komplexes in einer Salzsäure von bekannter Konzentration, und da die feste Substanz im Gleichgewicht mit der Lösung ist in bezug auf ihre Löslichkeit, so mufs sie auch in allen anderen Beziehungen mit ihr im Gleichgewicht sein, d. h. wenn wir das $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot}$-Potential der Lösung messen, kennen wir auch das $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot}$-Potential der festen Phase, mit welcher sie im Gleichgewicht ist, und dieses Potential kann dann, wie wir zeigen werden, benutzt werden, um den Chlordruck im Komplex zu bestimmen.

Wenn ein Chloratom in den Ionenzustand übergeht, dann haben wir die Gleichung

$$Cl + \ominus = Cl' \tag{4}$$

Die Chloratome gehorchen der Gleichung

$$Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl.$$

Daraus folgt nach dem Massenwirkungsgesetz $k \cdot Cl_2 = (Cl)^2$. (5)

Nun findet der Übergang von $Cl \longrightarrow Cl'$ mit einer Tendenz statt, die durch die Gleichung gegeben ist

$$Cl \longrightarrow Cl' = A + 0.058 \log \frac{Cl}{Cl'}.$$

Hierein setzen wir den Wert von Cl aus Gleichung (5)

$$Cl \longrightarrow Cl' = A + 0.058 \log \frac{\sqrt{k \cdot Cl_2}}{Cl'} = P + 0.058 \log \frac{\sqrt{Cl_2}}{Cl'}.$$

Die Konstante $P = A + 0.058 \log k$ wurde durch den Versuch bestimmt. Sie stellt das Potential $Cl_2 \longrightarrow Cl'$ dar, welches gegen eine normale Chlorionenlösung gemessen und zu 1.390 Volt gefunden[1] wurde, so dafs wir jetzt die Gleichung haben

$$Cl_2 \longrightarrow Cl' = 1.390 + 0.058 \log \sqrt{Cl_2} - 0.058 \log Cl'.$$

Dieser Ausdruck ist gleich mit dem Potential der gesättigten $TlCl_3.3\,TlCl$-Lösung, so dafs wir, wenn wir die elektromotorische Kraft der $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot}$-Kette für diesen Komplex zugleich als die Tendenz des Chlors, in Chlorionen überzugehen, einsetzen, wir den Chlordruck des Komplexsalzes berechnen können

---

[1] Boericke, Doktor-Diss., Dresden 1904. — *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 71.

$$0.958\,^{1} = 1.390 + 0.058 \log \sqrt{Cl_2} - 0.058 \log Cl'.$$

Der Komplex ist in 0.00217 mol. Salzsäure zur Sättigung gelöst, so dafs wir die Chlorionenkonzentration als ungefähr ebenso grofs annehmen können.

Dann haben wir:

$$0.958 = 1.390 + 0.058 \log \sqrt{Cl_2} - 0.058 \log 0.00217$$

woraus:
$$\log \sqrt{Cl_2} = -10.11$$
$$Cl_2 = 10^{-20.2}.$$

Das zeigt, dafs der Chlordruck aus dem Komplex sehr klein ist und dafs der Komplex sich sehr leicht chlorieren lassen wird, was sich in der Tat auch als richtig erwies. Wir können auch den Chlordruck aus dem Komplex berechnen, wenn dieser in normaler Salzsäure gelöst ist, dann erhalten wir annähernd

$$10^{-15} = Cl_2.$$

b) Brom.

Das Brompotential — 1.098[2] liegt dem $Tl^{\cdots}$-$Tl^{\cdot}$-Potential — 1.19 so nahe, dafs man auch hier wie beim Sauerstoff Gleichgewichte erwarten könnte, jedoch wird auch hier, wie beim Chlor, durch die Br'-Ionen das Potential der Thallisalze infolge starker Komplexbildung so weit nach der Reduktionsseite verschoben (ε_h = ca. — 0.75), dafs durch Brom Thallosalz praktisch vollständig in Thallisalz übergeführt wird.[3] Dies gilt auch, trotzdem wegen der Schwerlöslichkeit des Thallobromids die Konzentration der $Tl^{\cdot}$-Ionen immer nur klein bleiben kann. Die Anwendung der Gleichgewichtsformel ergibt für unseren Fall nämlich:

$$1.191 + \frac{0.058}{2} \log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}} = 1.098 - 0.058 \log Br'$$

$$-\frac{0.093 \cdot 2}{0.058} = -\frac{0.186}{0.058} = \log \frac{Tl^{\cdots}.\,(Br')^2}{Tl^{\cdot}}.$$

---

[1] S. Tabelle XII.

[2] s. Boericke, l. c.

[3] Dagegen würde ohne chemischen Kurzschlufs, d. h. in einem Element $Pt/Tl^{\cdots}, Tl^{\cdot}/Br'/Pt_{Br_2}$, umgekehrt von Thallinitrat unter Übergang in Thallo, Bromid zu Brom, a fortiori natürlich Jodid zu Jod oxydiert werden.

$(Tl^{\cdot})(Br') = L$ ist das Löslichkeitsprodukt von Thallobromid. Wenn wir also festes Thallobromid als Bodenkörper haben, so ergibt sich:

$$\frac{-0.186}{0.058} = \log \frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}(Br')^3}{L}$$

$$-3.2 + \log L = \log Tl^{\cdot\cdot\cdot}\cdot(Br')^3$$

$$Tl^{\cdot\cdot\cdot}\cdot(Br')^3 = 10^{\log L - 3.2}.$$

Die Löslichkeit des Thallobromids ist gefunden worden zu[1]

$$2.10^{-3} \text{ n. bei } 25^0, \text{ also}$$
$$L = 4\cdot 10^{-6} = 10^{-5.4},$$

so dafs wir haben

$$Tl^{\cdot\cdot\cdot}.\ (Br')^3 = 10^{-3.2-5.4} = 10^{-8.6}.$$

Wir ersehen daraus, dafs, wenn wir in einer 1 norm. Bromionenlösung zugleich Sättigung an TlBr und an Br_2 erreichen könnten, nur $10^{-8.6}$ n. $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden wären. Wenn daher eine Oxydation mit Brom tatsächlich erfolgt, so mufs eine starke Komplexbildung vorliegen, welche die Thalli-Ionenkonzentration noch kleiner macht. Das ist augenscheinlich der Fall; denn es sind viele Komplexe bekannt. Auch bei unserer obigen Messung (Tab. XV, S. 395) hat sich gezeigt, dafs eine an Bromidkomplex gesättigte Lösung nur das Verhältnis $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot} = 10^{-15}$ aufweist, also noch weit von der eben berechneten Oxydationsgrenze des Broms entfernt ist.

Die obige Gleichung wäre noch zu modifizieren, wenn man das Komplexsalz

$$TlBr_3 3 TlBr$$

berücksichtigt; dann müfsten wir das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes einführen, d. h. $Tl^{\cdot\cdot\cdot} \times (Br')^6 = L_1$.

c) Jod.

Die Oxydationskraft — 0.663 V des Jods scheint auf den ersten Blick gegenüber dem Thalli-Thallopotential — 1.19 V chemisch nichts ausrichten zu können.

Wenn wir dagegen berücksichtigen, dafs nach Tabelle XV die Komplexbildung das Tl-Potential auf etwa — 0.66 V erniedrigt, so wäre auch hier ein chemisch nachweisbares Gleichgewicht denkbar.

[1] Goodwin, *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 649.

Jedoch zwingt hier wieder die grofse Schwerlöslichkeit des TlJ die $Tl^{\cdot}$-Konzentration auf sehr kleine Gröfsen herab, so dafs dies Schuld daran sein kann, wenn hier die *i*-Stufe noch nicht sicher nachgewiesen ist. Die Literaturdaten weisen jedoch darauf hin, dafs hier in der Tat interessante Gleichgewichtsverhältnisse vorliegen, über deren Untersuchung später berichtet werden soll.

Zusammenfassung.

Die erhaltenen Resultate können folgendermafsen zusammengefafst werden:

1. Thallisalze haben eine Tendenz in Thallosalze überzugehen, welche durch die Gleichung bestimmt ist:

$$Tl^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Tl^{\cdot} = 1.199 + 0.029 \log \frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}}{Tl^{\cdot}}$$

2. Verdünnung eines Gemisches von Tl^{III}/Tl^{I}-Salz hat bei Sulfat und Nitrat keinen Einflufs auf die elektromotorische Kraft, d. h. das Konzentrationsverhältnis Tl^{III}/Tl^{I} ist konstant und beide Stufen sind stark ionisiert.

3. Die Konstante P in der Potentialgleichung liegt für $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot}$ Chlorid näher dem Reduktionsende der Spannungsreihe als für Nitrat und Sulfat, und das ändert sich bei Verdünnung in der Richtung der gröfseren Oxydationstendenz.

4. Die Tendenz des Thalliions, mit folgenden Anionen Komplexe zu bilden, steigt in der angegebenen Reihenfolge: Chlor, Tartrat, Acetat, CNO', $(COO)_2''$, Br', NO_2', J', CNS', SO_3'', CN', S_2O_3''.

5. Die hydrolytische Reaktion $Tl(NO_3)_3 + 3H_2O = Tl(OH)_3 + 3HNO_3$ ist umkehrbar und ergibt die Konstante des Massenwirkungsgesetzes

$$(HNO_3)^3/Tl(NO_3)_3 = 13 \cdot 6.$$

6. Das Löslichkeitsprodukt für Thallihydroxyd ist $L = 10^{-52.83}$.

7. Die Löslichkeit des Thallihydroxyds ist $= 10^{-13.52}$ molar.

8. Sauerstoff oxydiert Thallonitrat zu ca. 2 % bis zu einem Gleichgewicht, wobei Platin als Katalysator wirkt.

9. Das Oxydationspotential des Sauerstoffs ergab sich daraus zu 1.1385 ± 0.001 Volt.

10. Thalli- und Thallosalze sind im Gleichgewicht mit metallischem Thallium, wenn das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot} = 10^{-52.2}$ ist.

11. Es werden die Oxydationsgleichgewichte mit den Halogenen erörtert und die Dissoziationsspannung des Chlors aus Thallothallichlorid berechnet.

12. Einen Überblick über die gemessenen Potentiale gibt die folgende Tab. XVI, aus der hervorgeht, dafs die Thalli-Thallopotentiale lediglich durch Variation des Anions eine Skala durchlaufen, die von etwas über dem Sauerstoff bis fast zum Wasserstoff sich erstreckt, oder mit anderen Worten, dafs man das starke Oxydationsmittel der Nitrate durch Thiosulfatzusatz in ein Reduktionsmittel von etwa der Stärke des Wasserstoffs verwandeln kann.

Tabelle XVI.

Konzentrations-verhältnis Tl^{III}	: Tl^{I}	Anion	Säureüberschufs	ε_h
1	1	Nitrat	0.3 mol. HNO_3	1.199
1	1	„	0.413 mol. HNO_3	1.193
1	1	„	1.0 mol. HNO_3	1.173
1	1	Sulfat	0.0903 mol. H_2SO_4	1.163
1	1	„	0.226 „ „	1.156
1.18	1	Chlorid	0.0235 mol. HCl	0.934
1	1	„	0.105 „ „	0.859
1	1	„	0.190 „ „	0.828
1	3	„	0.00217 mol. HCl	{0.958 gesättigt {1.010 $^1/_{100}$ gesättigt
1	3	„	0.00069 „ „	{0.963 gesättigt {1.041 $^1/_{100}$ gesättigt
5.4	1	„	0.042 mol. HCl	0.928
5.4	1	Tartrat	0.042 „ „	0.897
5.4	1	Acetat	0.042 „ „	0.860
5.4	1	Cyanat	0.042 „ „	0.844
5.4	1	Oxalat	0.042 „ „	0.765
5.4	1	Bromid	0.042 „ „	0.751
5.4	1	Nitrit	0.042 „ „	0.676
5.4	1	Jodid	0.042 „ „	0.664
5.4	1	Rhodanid	0.042 „ „	0.603
5.4	1	Sulfit	0.042 „ „	0.341
5.4	1	Cyanid	0.042 „ „	0.308
5.4	1	Thiosulfat	0.042 „ „	0.126

Breslau, Anorganische Abteilung des Universitätslaboratoriums.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1905.

Zur Kenntnis der Flufssäure.[1]

II. Teil.

Von

ERNST DEUSSEN.

Mit 2 Figuren im Text.

Über die Brauchbarkeit von planparallel geschliffenen Flufsspatplatten bei polarimetrischen Untersuchungen HF-haltiger Lösungen.

I. Einwirkung von Flufssäure auf geschliffene Flufsspatstücke von Zeiss-Jena.

Es ist bekannt, dafs Flufsspat gegen Fluor (vgl. MOISSAN, Fluor und seine Verbindungen) und gegen Flufssäure sehr widerstandsfähig ist. In mancher Beziehung schien es mir aussichtsvoll, die mit Canadabalsam bestrichenen gläsernen Verschlufsplättchen des Polarisationsrohres bei den vorher beschriebenen Inversionsbestimmungen durch planparallel geschliffene Plättchen aus reinstem Flufsspat zu ersetzen. Ob solche Flufsspatplättchen die vollkommene Klarheit und Durchsichtigkeit bei öfterem Polarisieren HF-haltiger Lösungen beibehielten, war von vornherein nicht sicher und meines Wissens noch nicht untersucht worden. Durch das Entgegenkommen der Firma Carl Zeiss in Jena erhielt ich zu diesem Zwecke zwei völlig wasserklare, beiderseitig geschliffene Flufsspatstücke. Ich setzte dieselben in einen mit Platinblech bedeckten Platintiegel der wechselnden Einwirkung von 2-, 4-, 8- und 40 $^0/_0$iger Flufssäure bei verschiedenen Temperaturen aus. Bei diesen orientierenden Versuchen legte ich nur Wert darauf zu prüfen, ob die Durchsichtigkeit der Flufsspatstücke irgendwie beeinträchtigt würde. Die Dauer der Einwirkung der Säure betrug meistens mehrere Stunden, die angewandte Temperatur war entweder Zimmertemperatur oder 50—60° C. Ferner benutzte ich sowohl von KAHLBAUM bezogene sogenannte reine Flufssäure (etwas Kieselflufssäure enthaltend) als auch tat-

[1] *Z. anorg. Chem.* **44**, 300.

sächlich reine, von mir selbst aus saurem Kaliumfluorid dargestellte. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war folgendes. Die Stärke und Reinheit der angewandten Fluſssäure war ohne Belang, ebenso die Höhe der Temperatur. Nur die Dauer der Einwirkung war von geringem Einflusse, der sich darin zeigte, daſs die Schliffflächen der Plättchen eine fast unmerkliche Ätzung aufwiesen. Die Ätzung trat aber nur an bestimmten Stellen auf und schien auch nur da einzusetzen und fortzuschreiten, wo bereits eine solche schon stattgefunden hatte oder von Anfang an eine solche in Form von winzig feinen Rissen bestanden hatte. Die Ursache zu diesen wenn auch ganz geringen Ätzungen konnten Verunreinigungen des Fluſsspats sein oder auch, was weniger wahrscheinlich war, die Bildung eines sauren Calciumfluorids. Dies klar zu stellen, unternahm ich es den Zeissschen Fluſsspat auf seine Zusammensetzung zu untersuchen.

II. Untersuchung des Zeissschen Fluſsspats auf seine Zusammensetzung bezw. seine Reinheit.

Den Gehalt des natürlich vorkommenden Fluſsspats an Fluorcalcium kann man bekanntlich bequem und mit guter Genauigkeit durch Überführung desselben in Calciumsulfat bestimmen. Ich tat es in der Weise, daſs ich Proben, für deren Überlassung ich auch hier der Firma Zeiss meinen besten Dank ausspreche, im Achatmörser feinstens zerrieben und gebeutelt, bei 110° C. mehrere Stunden trocknete und im Exsikkator erkalten lieſs. Durch ein Dutzend Analysen überzeugte ich mich, daſs es angebracht ist, das im Platintiegel abgewogene Quantum Fluſsspat mehrere Male mit einigen Tropfen ausgekochter reiner Schwefelsäure zu behandeln und nach dem Abrauchen der Säure jedesmal gelinde zu glühen. Es tritt dann ein Punkt ein, wo zwei aufeinander folgende Wägungen genaue Gewichtskonstanz aufweisen.

Im folgenden ist das Analysenmaterial dreier Bestimmungen angeführt:

I. 0.1673 g Fluſsspat gaben 0.2907 g $CaSO_4$
(theoretisch 0.2918; Differenz = 0.0011 = 0.38 %)
II. 0.1363 g Fluſsspat gaben 0.23685 g $CaSO_4$
(theoretisch 0.23775; Differenz = 0.0009 = 0.38 %)
III. 0.2267 g Fluſsspat gaben 0.3941 g $CaSO_4$
(theoretisch 0.3954; Differenz = 0.0013 = 0.33 %).

Es ist ersichtlich, daſs die gefundenen $CaSO_4$-Mengen so wenig von den theoretisch berechneten verschieden sind, daſs die Differenzen fast in das Bereich der unvermeidlichen Versuchsfehler entfallen. Das geglühte $CaSO_4$ war stets rein weiſs, nur mit einigen wenigen winzigen gelblichen Pünktchen an der Oberfläche versehen.

Die chemische qualitative Analyse des betreffenden Fluſsspats gab mir ebenso wie die quantitative keinen Anhalt für etwa vorhandene Verunreinigungen.

Da sich nun aber doch eine ganz geringfügige Ätzung der geschliffenen Fluſsspatstücke ergeben hatte, und ich nach meiner Überzeugung diese Ätzung nicht der Bildung von saurem Calciumfluorid zuschreiben konnte, so untersuchte ich noch Proben von Fluſsspat auf spektralanalytischem Wege, der mir am ehesten den Nachweis von ganz geringen Verunreinigungen erbringen konnte. Ich benutzte hierzu einen von mir selbst geeichten Spektralapparat. Bei diesen mit aller Genauigkeit ausgeführten Versuchen konnte ich auſser den charakteristischen Ca-Linien keine andere beobachten als die Na-Linie. Ich stehe daher nicht an, dieser kleinen Verunreinigung im Fluſsspat die Ätzung der geschliffenen Fluſsspatstücke durch Bildung von saurem Natriumfluorid zuzuschreiben.

III. Zwei Inversionsversuche mit Fluſssäure, bei denen die Verschluſsplättchen des Polarisationsrohres aus planparallel geschliffenem Fluſsspat (von Zeiss) bestanden.

Die im folgenden angegebenen Versuche, die nur einen orientierenden Charakter tragen, sollen zum Überfluſs nochmals zeigen, daſs Fluſsspatplättchen zu polarimetrischen Bestimmungen gut anwendbar sind. Diese Versuche sollen ferner ein Streiflicht werfen auf das bisher in dieser Richtung wenig bekannte Gebiet der Borfluorwasserstoffsäure BF_3FH und der Uranfluorwasserstoffsäure. Die Zusammensetzung dieser letzteren Säure ist zurzeit so wenig bekannt, daſs ich mich für den Augenblick mit dieser Benennung begnügen muſs.

Aus den theoretisch berechneten Mengen frisch geglühtem Bortrioxyd und reiner Fluſssäure stellte ich mir eine $\frac{n}{1}$ BF_3FH-Lösung her. Bei der Uranfluorwasserstoffsäure begnüge ich mich mit der Angabe, daſs ich in 40.28 g $\frac{n}{1}$ HF (= 40 cm^3) 3.05 g Uranylhydrat

$UO_2(OH)_2$ (aus Uranylnitrat hergestellt) löste. Die übrige Versuchsanordnung war die von mir schon früher angegebene. Ich verwendete wieder 50 % Zuckerlösung. Temperatur betrug 25° C.

Einwirkung von 0.5 *n* BF_3FH auf 25 %ige Zuckerlösung.

t	*w*	*K*	*t*	*w*	*K*
Anfang	12.51	—	Anfang	13.86	—
982	1.05	10.11	293	8.89	10.51
1289	−0.64	11.06	425	7.00	11.26
1442	−1.26	10.61	1398	−0.84	10.27
∞	−4.77	—	∞	−4.77	—
		10.59			10.66

Mittel = 10.62.

Einwirkung der Uranfluorwasserstoffsäure auf 25 %ige Zuckerlösung.

t	*w*	*K*
Anfang	15.78	—
273	12.78	5.77
433	11.16	6.05
1440	3.88	5.89
∞	−4.77	—

Mittel = 5.90

Erwähnenswert ist zunächst, dafs die Flufsspatplatten nach diesen Versuchen nicht im geringsten angegriffen waren.

Bezüglich der Borfluorwasserstoffsäure sieht man, dafs sie ungefähr dreimal schwächer ist als die Kieselflufssäure von gleicher Konzentration (vgl. S. 335), während man schon jetzt von der Uranfluorwasserstoffsäure bezw. den Uranfluorwasserstoffsäuren die Vermutung aussprechen darf, dafs sie nur schwach dissoziiert sein werden.

Über die Löslichkeit von Hammerschlag und Rost bezw. Eisenoxyd in Flufssäure und Salzsäure.

In der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnte ich kurz, dafs man in der Eisenindustrie (in der amerikanischen) zum Reinigen von Eisengegenständen verdünnte Flufssäure mit Erfolg benutzt. Sie soll nach den Beobachtungen von Stahl (l. c.) viel energischer

wirken als Salzsäure und Schwefelsäure. Diese von der Technik ohne Zweifel selbständig gefundene wertvolle Tatsache stimmt ihrem Kerne nach mit einer Beobachtung PETERSENS[1] überein, welcher fand, dafs die Avidität der Flufssäure dem Eisenoxydhydrat gegenüber dreimal so grofs ist wie die der Salzsäure. Er bestimmte nämlich auf verschiedenen Wegen die Wärmeentwickelung bei der Reaktion von Flufssäure auf Eisenoxydhydrat und berechnete hieraus nach der von THOMSON[2] hierfür aufgestellten Formel die Avidität.

Das knappe, aber doch recht interessante Beobachtungsmaterial STAHLS suchte ich zu vergröfsern, und so gebe ich im folgenden das meinige wieder.

Versuchsanordnung.

Meine Absicht war, festzustellen, wieviel Hammerschlag und Rost bezw. Eisenoxyd bei andauerndem Schütteln sich in bestimmten Zeiträumen in reiner Flufssäure verschiedener Konzentration löste, wobei ich als Vergleichssäure mehrfach Salzsäure von entsprechender Konzentration heranzog. Zu diesen Löslichkeitsbestimmungen benutzte ich einen Schüttelthermostaten, in welchem die Flaschen mit der Untersuchungsflüssigkeit befestigt wurden. Die Rührgeschwindigkeit war stets eine sehr gleichmäfsige, was ich in Anbetracht der Untersuchungen von BRUNNER (siehe weiter unten) besonders betonen will. Bei HF-haltigen Lösungen bediente ich mich meiner gut gereinigten Guttaperchaflaschen (Fassungsvermögen 60—70 cm^3), bei den HCl-haltigen Glasflaschen. Gutschliefsende Gummistöpsel und -kappen sorgten dafür, dafs ein Eindringen von Thermostatenwasser nicht stattfand.

Zu den Versuchen benutzte ich fein gepulvertes reines Eisenoxyd (oxydulfrei) und in einer hiesigen Schmiedewerkstatt selbst gesammelten Hammerschlag in Plättchenform. Eisenoxyd wie Hammerschlag wurden bei den Lösungsversuchen immer im Überschusse angewandt. Den Zeitpunkt, an welchem ich Eisenoxyd oder Hammerschlag mit der Säure zusammenbrachte, notierte ich als Ausgangspunkt der Reaktion. In bestimmten Zeiten (in der folgenden Tabelle mit t = Stunde bezeichnet) wurden mittels einer genau geeichten Pipette (einer mit Wachs versehenen bei HF-haltigen Lösungen) Proben den Flaschen entnommen und analysiert. Das Eisen wurde, wenn es nicht als

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 404.

[2] Thermochem. Unters. 1, 113.

Oxydverbindung vorlag, durch HNO_3 in diese übergeführt und durch Fällung mit NH_3 in bekannter Weise als Fe_2O_3 zur Wägung gebracht. Die HF-haltigen Eisenlösungen wurden vorher durch H_2SO_4 von HF befreit und wie eben angegeben weiter behandelt. Der Gehalt der Säurelösungen wurde durch Titration mittels eingestellter Barytlösung ermittelt. Die in folgenden Tabellen angeführten Fe_2O_3-Mengen beziehen sich auf eine Flüssigkeitsmenge von 10 cm³. Die Reaktionstemperatur betrug regelmäfsig 25° C. (auf 0.1° genau).

I.

Über die Löslichkeit von Hammerschlag in Flufssäure und Salzsäure.

1.

a) $\frac{n}{1}$ HF.

t	Fe_2O_3-Menge
nach 1¼	0.2728 g
„ 7	0.2858
„ 48¼	0.1649
„ 78¼	0.1393
„ 102½	0.1349
„ 135½	0.1349

b) $\frac{n}{1}$ HCl.

t	Fe_2O_3-Menge
nach 1¼	0.0449 g
„ 7	0.1505
„ 48¼	0.2461
„ 78¼	0.2797
„ 102½	0.2843
„ 135½	0.2993

2. 0.5 *n* HF.

t	Fe_2O_3-Menge	auf $\frac{n}{1}$ ber.
nach 1¾	0.1356 g	0.2712 g
„ 7¼	0.1281	0.2562
„ 22½	0.1205	0.2410
„ 94¾	0.1102	0.2204
„ 215¾	0.0875	0.1751

3. 0.25 *n* HF.

t	Fe_2O_3-Menge	auf $\frac{n}{1}$ ber.
nach 2	0.0556 g	0.2224 g
„ 8¾	0.0667	0.2668
„ 48	0.0628	0.2513
„ 99¾	0.0619	0.2480
„ 251	0.0603	0.2413

II.

A. Über die Löslichkeit von Fe_2O_3 in Flufssäure und Salzsäure.

1. Geglühtes Fe_2O_3 + $\frac{n}{1}$ Säure.

a) HF.

t	Fe_2O_3-Menge
nach 4½	0.0889 g
„ 43½	0.2035
„ 139½	0.2194

b) HCl.

t	Fe_2O_3-Menge
nach 4½	0.0224 g
„ 43½	0.1000
„ 139½	0.1910

2. Nicht geglühtes Fe_2O_3 + $\frac{n}{1}$ Säure.

a) HF.

t	Fe_2O_3-Menge
nach $4^1/_2$	0.1581 g
„ $21^3/_4$	0.2235
„ $45^3/_4$	0.2279

b) HCl.

t	Fe_2O_3-Menge
nach $4^3/_4$	0.0409 g
„ $21^1/_2$	0.1230
„ $45^1/_2$	0.2125

3. Nicht geglühtes Fe_2O_3 + 0.5 n Säure.

a) HF.

t	Fe_2O_3-Menge	auf $\frac{n}{1}$ ber.
nach $2^3/_4$	0.0579 g	0.1158 g
„ $8^1/_2$	0.0884	0.1768
„ $23^1/_2$	0.1045	0.2090
„ $56^1/_2$	0.1162	0.2324

b) HCl.

t	Fe_2O_3-Menge	auf $\frac{n}{1}$ ber.
nach $2^3/_4$	0.0126 g	0.0252 g
„ $8^1/_2$	0.0188	0.0376
„ $23^1/_2$	0.0382	0.0764
„ $56^1/_2$	0.0672	0.1344

4. Nicht geglühtes Fe_2O_3 + 0.25 n Säure.

a) HF.

t	Fe_2O_3-Menge	auf $\frac{n}{1}$ ber.
nach $2^1/_4$	0.0180 g	0.0720 g
„ $8^1/_4$	0.0345	0.1380
„ $24^3/_4$	0.0475	0.1900
„ $142^1/_2$	0.0534	0.2136

b) HCl.

t	Fe_2O_3-Menge	auf $\frac{n}{1}$ ber.
nach $2^1/_4$	0.0040 g	0.016 g
„ $8^1/_2$	0.0054	0.0216
„ $24^3/_4$	0.0120	0.0480
„ $142^1/_2$	0.0306	0.1224

B. Über die Löslichkeit von Fe_2O_3 (nicht geglüht) in einem Gemisch von HF und HCl, in NaF-haltiger HCl und wässeriger Oxalsäurelösung.

1. Gleiche Volumina $\frac{n}{1}$ HF + $\frac{n}{1}$ HCl.

t	Fe_2O_3
nach $2^3/_4$	0.1011 g
„ $8^1/_2$	0.1611
„ $23^3/_4$	0.1976
„ 96	0.2223
„ 264	0.2297

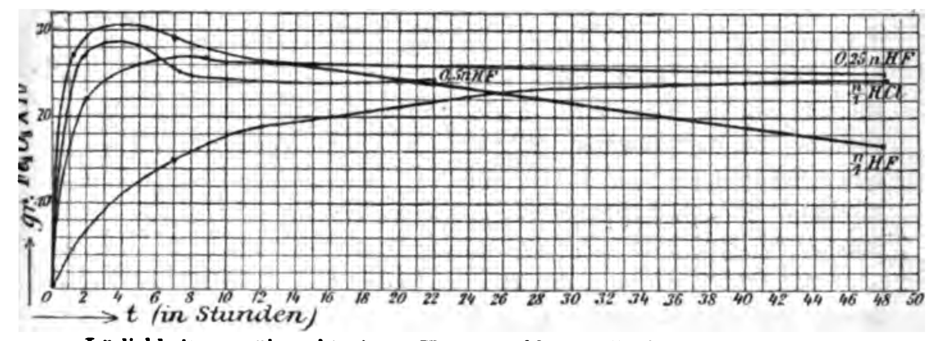
2. Gleiche Volumina $\frac{n}{1}$ HCl + $\frac{n}{1}$ NaF.

t		Fe_2O_3	auf $\frac{n}{1}$ Säuregehalt berechnet
nach	$2^3/_4$	0.0444 g	0.0888 g
„	$8^1/_2$	0.0640	0.1280
„	$23^3/_4$	0.0743	0.1486
„	$72^1/_4$	0.0757	0.1514
„	215	0.0766	0.1532

3. $\frac{n}{1}$ Oxalsäurelösung.

t		Fe_2O_3
nach	$1^3/_4$	0.0310 g
„	$6^3/_4$	0.0790
„	22	0.1960
„	94	0.2326

Die in obigen Tabellen I u. II enthaltenen Daten habe ich der besseren Übersicht wegen auf Koordinatenpapier eingezeichnet und zwar als Abszisse die Schüttelzeiten t und als Ordinate die in 10 cm³ gelösten Fe_2O_3-Mengen, auf $\frac{n}{1}$ Säuregehalt berechnet.



Löslichkeit von überschüssigem Hammerschlag in Flufssäure verschiedener Konzentration und in $\frac{n}{1}$ Salzsäure bei 25° C.

Zunächst will ich die Tabellen unter I (vgl. auch das hierher gehörige Kurvenbild) besprechen. Man sieht, daſs die Löslichkeitskurve für Flufssäure in $\frac{n}{1}$ Lösung ein durchaus anderes Verhalten

zeigt als die der Salzsäure von gleicher Konzentration. Während mit zunehmender Schüttelzeit die Fe_2O_3-Mengen bei der Salzsäure ziemlich gleichmäfsig ansteigen, beobachten wir in den ersten Stunden der Einwirkung bei der Flufssäure ebenfalls ein Ansteigen der gelösten Eisenmengen, doch bald darauf macht sich ein Fallen des Eisengehaltes bemerkbar. Dieses eigenartige Verhalten der HF habe ich aufzuklären versucht. Da Hammerschlag eine Verbindung von Eisenoxydul und Eisenoxyd mit geringen Mengen met. Eisens sind, so werden sich in dem Systeme: $Fe_3O_4 + HCl$ $FeCl_2$, $nFe_2Cl_6 + mF_2O_3$ und Fe_2Cl_6 vorfinden, in dem Systeme: $Fe_3O_4 + HF$ zum Teil analoge Verbindungen. Tatsache war, dafs ein Rückgang des Eisengehaltes der HF-Reaktionsgemische beim andauernden Schütteln eintrat. Da nun nach den Untersuchungen von SCHEURER-KESTNER[1] das von ihm isolierte Eisenoxyfluorid eine schwer lösliche Verbindung ist, so war zu vermuten, dafs diese Verbindung es war, die den Rückgang des Eisengehaltes bedingte. In der Tat fand sich in Bodenkörpern der HF-haltigen Reaktionsflüssigkeiten nach längerem Schütteln eine gelblichbraune, etwas voluminöse Masse vor, die nach meinen darauf hinzielenden Untersuchungen nichts anderes sein konnte als ein Eisenoxyfluorid. Da bis jetzt die Zusammensetzung des Eisenoxyfluorids bezw. der Eisenoxyfluoride so gut wie unbekannt ist, so mufste ich es für den Augenblick unterlassen, den strengen Nachweis für das Vorhandensein einer solchen Verbindung zu liefern.

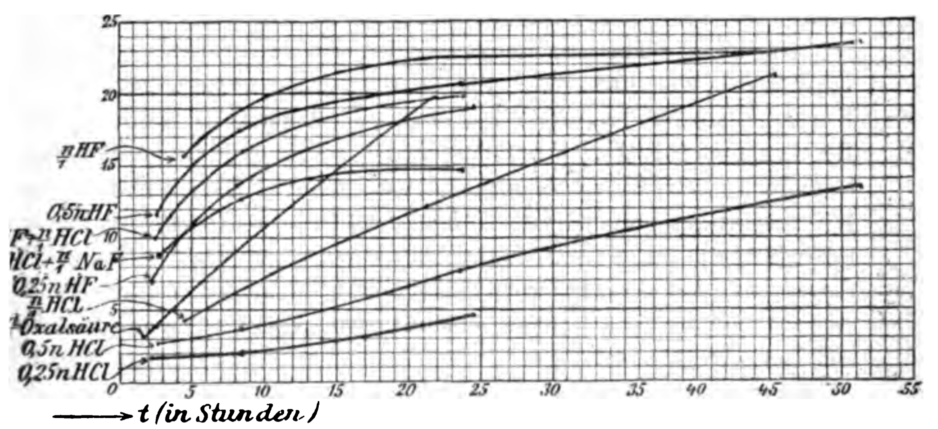
Besonders wichtig und bemerkenswert ist das auffallend grofse Lösungsvermögen, das die HF im Vergleich zu HCl dem Hammerschlag gegenüberzeigt. Man sieht ferner, dafs, je konzentrierter die angewandte Flufssäure, desto gröfser die Abnahme des Eisengehaltes bei fortgesetztem Schütteln ist. Die Abnahme trat nach einer Schüttelzeit von 5—10 Stunden ein, welcher Zeitraum das Optimum für die Löslichkeit von Hammerschlag in HF vorstellen würde.

Betrachten wir nun die Tabellen unter II A u. B (vgl. auch das hierzu gehörige Kurvenbild), so finden wir auch hier, dafs die HF ein bedeutend gröfseres Lösungsvermögen besitzt als die HCl. Sie vermag (wenigstens in den ersten Stunden der Einwirkung) viermal mehr Eisenoxyd als die Salzsäure von gleicher Konzentration zu lösen. Diese Tatsache stimmt ziemlich gut mit der oben bereits angegebenen Beobachtung PETERSENS überein, dafs die Avidität der HF

[1] *Ann. Chim. Phys.* (3) 68, 490.

dem Eisenoxydhydrat gegenüber dreimal so grofs ist wie die der Salzsäure. Wendet man stark geglühtes Eisenoxyd an, so wird das Lösungsvermögen der HF in denselben Grade wie das der HCl stark vermindert. Die Kurven für die HF bei verschiedenen Konzentrationen zeigen ferner alle einen analogen Verlauf, selbst die für die $\frac{n}{1}$ (HF.HCl)-Lösung. In dem letzten Falle wird die Dissoziation der HF durch die stärkere HCl sehr zurückgedrängt und doch ist das Lösungsvermögen dieses Säuregemisches nur um ein weniges kleiner als das der 0.5 *n* HF.

Ein gewisses Interesse bietet auch das Kurvenbild der mit NaF versetzten Salzsäure. Da die $\frac{n}{1}$ HCl mit einem gleichen Vol. NaF-Lösung verdünnt war, so hielt ich es der besseren Übersicht



Löslichkeit von überschüssigem Eisenoxyd (ungeglüht) in verschiedenen Säurelösungen bei 25° C.

wegen für angängig, die gefundenen Werte auf $\frac{n}{1}$ Säuregehalt umzurechnen. Auch hier macht sich das grofse Lösungsvermögen der HF bemerkbar, obwohl dieselbe nur in geringem Grade als solche in der Lösung vorhanden sein kann. Nach den Untersuchungen von Peters[1] könnte man vielleicht das gröfsere Lösungsvermögen der NaF-haltigen HCl auf die Bildung eines komplexen Salzes, nämlich eines ferrifluorwasserstoffsauren Natriums zurückführen.

Die Tab. II B 3 habe ich hauptsächlich deswegen mit aufge-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 228.

führt, um zu zeigen, wie verhältnismäfsig gering das Lösungsvermögen der Oxalsäure ist, die ja bekanntlich zum Entfernen von Rostflecken benutzt wird. Es ist nur um ein geringeres gröfser als das der Salzsäure (wenigstens in den allerersten Stunden der Einwirkung). Die Oxalsäure steht also ebenfalls der HF an Wirksamkeit gegenüber Eisenoxyd sehr nach.

Alle angegebenen Löslichkeitsbestimmungen von Hammerschlag und Eisenoxyd in den verschiedenen Säurelösungen gehören in das Gebiet der Reaktionen in heterogenen Systemen, ein Gebiet, welches noch immer sehr der Aufklärung bedarf. In jüngster Zeit haben Nernst-Brunner[1] zu beweisen versucht, dafs „die Geschwindigkeit einer Reaktion, wo ein gelöster Stoff verbraucht wird, der an der Grenzfläche des festen Körpers nicht in merklicher Konzentration bestehen kann, proportional der Konzentration des reagierenden gelösten Stoffes ist, wenn sein Diffusionskoeffizient konstant ist."

Nach dieser Theorie, die als eine Verallgemeinerung der Theorie von Noyes-Whitney über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper angesehen werden kann, müfste der Diffusionskoeffizient der HF bedeutend gröfser sein als der der Salzsäure, da ja die HF bedeutend schwächer dissoziiert ist. Der Diffusionskoeffizient HF scheint aber, wenn man die ihm ziemlich proportionale Anionenbeweglichkeit als Mafsstab annimmt, kleiner zu sein als der der Salzsäure. Auf diesem Wege gelangt man zu keiner rechten Vorstellung dieser ohne Zweifel komplizierten Vorgänge beim Lösen des Eisenoxyds in Flufssäure, vielleicht aber auf folgendem Wege.

Petersen,[2] der bei Vermischen von Eisenfluoridlösung mit Flufssäure eine geringe Wärmelösung beobachtete, schlofs hieraus auf die Bildung eines Wasserstoffeisenfluorids. Peters[3] konnte diesen Befund auf Grund seiner eigenen Versuche bestätigen. Wir können also in unserem Falle sehr wohl die Existenz einer Eisenfluorwasserstoffsäure annehmen. In dem System $Fe_2O_3 + HCl$ bildet sich an der Berührungsstelle zwischen festem Körper und Säure wahrscheinlich Eisenoxychlorid und darauf erst $FeCl_3$, in dem System Fe_2O_3 HF die komplexe Eisenfluorwasserstoffsäure (vielleicht von der Zusammensetzung H_3FeF_6), und zwar momentan, so dafs fortwährend an der Grenzzone F_2O_3 und HF zusammentreffen. Dafs

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 79.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 384.
[3] Peters, l. c.

nun diese letztere Verbindung schneller als das wenig bewegliche in $FeCl_3$ erst übergehende Eisenoxychlorid in die Säurelösung diffundieren kann, diese Annahme scheint manches für sich zu haben. Ist diese richtig, so wird man dieselbe ebenfalls mit Vorteil bei den Systemen Hammerschlag + HF und Fe_2O_3 + $(COOH)_2$ anwenden können.

Über die Brauchbarkeit der verdünnten Flufssäure als Rostentfernungsmittel.

Die oben mitgeteilten Lösungsversuche von Eisenoxyd in HF veranlafsten mich, sie auch praktisch zu erproben und zu verwerten. Ich fand, dafs man sowohl eiserne als auch kupferne Gebrauchsgegenstände von anhaftenden Metalloxydschichten durch verdünnte technische Flufssäure mit ausgezeichnetem Erfolge befreien kann. Bei Eisen benutzt man zweckmäfsig 2 %, bei Kupfer dagegen 5 bis 10 % Säure (bezogen von SCHUCHARDT-Görlitz). Will man Metallteile vor der Einwirkung der Flufssäure schützen, so kann man dies durch Einfetten, Lackieren usw. tun. Von Wichtigkeit ist, dafs die vom Rost befreiten Eisengegenstände sofort mit heifsem Wasser abgespült und dann in Soda oder Kalkmich eingetaucht werden. Auch aus anderen Gegenständen als von eisernen Gerätschaften habe ich Rostflecke schnell, bequem und sicher entfernen können. — Besonders betonen möchte ich hierbei, dafs man, ohne den geringsten Schaden an seiner Gesundheit zu nehmen, mit 5 %iger HF die Hand benetzen, die Hand mit der Säure sogar kräftig waschen oder auch sie längere Zeit mit der Säure in Berührung lassen kann.

Über die Löslichkeit von Kupferoxyd in Flufssäure.

Eine Kritik zu A. JAEGERS Arbeit „Über die Löslichkeit von Fluoriden“.[1]

Die Abhandlung A. JAEGERS „Über die Löslichkeit von Fluoriden“ habe ich in meiner Arbeit bereits einmal (S. 303) zitiert. Als ich nun im Verlaufe meiner Untersuchungen die Leitfähigkeit von Flufssäurelösungen bestimmte und hierbei die Beobachtung machte, dafs die Dissoziation der Flufssäure in den wässerigen Verdünnungen von 1 Mol in 1—4 Litern, wenn auch sehr langsam, jedoch gleichmäfsig zunimmt, interessierte mich in JAEGERS Arbeit S. 19 folgender

[1] *Z. anorg. Chem.* 27, 22.

Passus: „Die für $HF_{0.28n}$ und $HF_{0.57n}$ gefundenen Zahlen kommen den theoretischen recht nahe; dagegen nimmt für die stärkere Konzentration der Flufssäure die Löslichkeit nur wenig zu. Wir können hier die starke Abnahme der Dissoziation mit zunehmender Konzentration der Flufssäure beobachten.“ Diese Angabe hatte für mich noch nichts Auffallendes, folgende dagegen etwas mehr. Jaeger vergleicht in seiner Dissertation die Wirksamkeit der Flufssäure mit der von HNO_3 und CH_3COOH, indem er diese Säuren in $\frac{n}{1}$-Lösung mit den äquivalenten Mengen CuO zusammenbringt und durch längeres Schütteln im Thermostaten bei 25° C. das Maximum der Löslichkeit an Cu bestimmt. Er findet dabei folgendes:

„Vergleicht man diese für Normalessigsäure bezw. Normalsalpetersäure ermittelten Zahlen mit der für Flufssäure $HF_{1.08}$ gefundenen, so ergibt sich, dafs die Flufssäure in ihrer Wirksamkeit der Salpetersäure weit näher steht als etwa der Essigsäure.“

„Betrachtet man nun die Wirksamkeit, die „Stärke“ einer Säure als eine Funktion ihrer Dissoziation, so kann man, wenn man sich vergegenwärtigt, dafs die Salpetersäure zu 90 % dissoziiert ist, hier wohl sagen, dafs auch die Flufssäure nicht eine nur mäfsig dissoziierte schwache Säure ist, sondern dafs dieselbe wie die übrigen Halogenwasserstoffsäuren zu unseren stärksten Säuren zählt.“

Dieser letzte Satz ist bei der Veröffentlichung der Dissertation in der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ weggelassen und wohl mit Recht. Doch scheint nach alledem Jaeger die Arbeit Petersens nicht bekannt gewesen zu sein, der experimentell bewies, dafs die Avidität (Wirksamkeit) der Flufssäure gegenüber Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd bedeutend gröfser ist als die der Salzsäure.

Der Grund aber, warum ich einige experimentelle Daten in Jaegers Arbeit einer Nachprüfung unterzog, war der, dafs es mir nach meinen Beobachtungen nicht recht begreiflich erschien, dafs die Löslichkeit von CuO in konzentrierterer Flufssäure so sehr abnehmen sollte, wie es Jaeger fand. Er erklärte sich, wie schon angegeben, die Abnahme der Löslichkeit von CuO durch die starke Abnahme der Dissoziation der HF mit zunehmender Konzentration. Aus dem folgenden wird man ersehen, dafs Jaegers Annahme nur zu einem Teile richtig ist. — Bei der Ausführung hielt ich mich im wesentlichen an die Versuchsanordnung Jaegers, der entsprechende äquivalente Mengen CuO mit den hierzu nötigen Mengen Flufssäure



erschiedener Konzentration in Guttaperchaflaschen bei 25° C. zusammenbrachte und in bekannter Weise die in Lösung gegangenen Mengen CuO durch Elektrolyse bestimmte. Durch Schütteln im Thermostaten erhielt er die sog. „gröfsten Werte" für die Löslichkeit von CuO in HF. Aus gewissen Gründen bestimmte ich die gelösten Kupfermengen gewichtsanalytisch; ich vertrieb die HF durch konzentrierte H_2SO_4, fällte das $CuSO_4$ durch die eben ausreichende Menge NaOH und brachte es als CuO zur Wägung. Ich benutzte drei verschiedene Konzentrationen reiner Flufssäure:

1. 0.25 *n*, 2. $\frac{1}{1}$ *n* und 3. 2.02 *n*.

Es folgt zunächst das Beobachtungsmaterial:

1. 0.25 *n* HF.

Schüttelzeit	Die in 10 cm³ gelöste Menge CuO	auf $\frac{n}{1}$ HF ber.
1¹/₄ Stdn.	0.0431 g	0.1724 g
3³/₄ „	0.0619	0.2476
25¹/₄ „	0.0812	0.3248
71¹/₂ „	0.0823	0.3292
170¹/₂ „	0.0907	0.3628

Gröfster Wert = 0.3628 g

2. $\frac{1}{1}$ *n* HF.

Versuch a)

nach 5¹/₄ Stdn.	0.3018 g
„ 21¹/₂ „	0.2797
„ 52 „	0.2747
„ 201¹/₂ „	0.2339
„ 226¹/₂ „	0.2353

Gröfster Wert = 0.3018 g

Versuch b)

nach 4¹/₄ Stdn.	0.3220 g
„ 44¹/₄ „	0.2930
„ 117³/₄ „	0.2431
„ 167³/₄ „	0.2219
—	—

= 0.3220 g

3. 2.02 *n* HF.

		auf $\frac{n}{1}$ ber.
nach 1¹/₂ Stdn.	0.3646 g	0.1805 g
„ 5 „	0.4533	0.2245
„ 71¹/₂ „	0.3583	0.1774
„ 156¹/₂ „	0.3311	0.1639

Gröfster Wert = 0.2245 g

Die Tabellen zeigen, daſs nur bei der 0.25 *n* HF mit der Dauer des Schüttelns die Löslichkeit an CuO zunimmt. Bei den stärkeren Konzentrationen machen wir eine Beobachtung, die uns schon beim Lösen von Hammerschlag in Fluſssäure begegnet ist: Die Löslichkeit nimmt mit der Dauer des Schüttelns ab. In dem Falle: überschüssiger Hammerschlag + Fluſssäure konnte ich nachweisen, daſs der Rückgang der Löslichkeit von der Bildung einer schwerlöslichen basischen Fluorverbindung des Eisens herrührte. Da auch Kupfer zur Bildung von Oxyfluoriden neigt, so war es nicht schwer, im Bodenkörper tatsächlich eine derartige schwerlösliche Verbindung nachzuweisen. Es ist bekannt, daſs Kuprioxyfluorid durch Behandeln von überschüssigem Kupferkarbonat mit Fluſssäure dargestellt wird.

Es ist wohl ersichtlich, daſs man bei Löslichkeitsbestimmungen von CuO in HF einen „gröſsten Wert" als sicher nur dann anzunehmen berechtigt ist, wenn man mit verdünnten Fluſssäurelösungen (ungefähr von 0.25 *n*) arbeitet. Zur Illustrierung des Gesagten will ich die meinen obigen Tabellen entsprechende Tabelle Jaegers wiedergeben und als Vergleich die von mir gefundenen Werte, ebenfalls in g-Atome umgerechnet:

Tabelle von Jaeger.

HF-Titer	auf 1000 cm³ Lösungsflüssigkeit g-Atome Cu		$\frac{\text{berechnet}}{\text{gefunden}}$
	gefunden	berechnet	
0.12 *n*	0.0307	0.06	1.95
0.28	0.1164	0.14	1.17
0.57	0.2494	0.285	1.16
1.08	0.388	0.54	1.38
2.28	0.463	1.14	2.47

Tabelle von Deussen.

HF-Titer	auf 1000 cm³ Lösungsflüssigkeit g-Atome Cu		$\frac{\text{berechnet}}{\text{gefunden}}$
	gefunden	berechnet	
—	—	—	—
0.25 *n*	0.1148	0.125	1.08
—	—	—	—
1.00	0.4075	0.500	1.22
2.02	0.5738	1.010	1.77

Die Normalität meiner Flufssäurelösungen wurde wie früher, so auch jetzt jedesmal durch Titration bestimmt. JAEGER hat die verschiedenen Normallösungen durch entsprechendes Verdünnen von konzentrierteren in Mafsgefäfsen hergestellt, die innen mit französischem Marineleim ausgekleidet waren. Eine Kontrolle der jeweilig gewonnenen Mafsflüssigkeit vermisse ich bei JAEGER.

Aus den beiden Tabellen sieht man, dafs die von mir gefundenen Werte gröfser sind als die von JAEGER; sie wären alle um etwas gröfser noch ausgefallen, wenn ich bei meinen Bestimmungen auch das Optimum der Löslichkeit in Rücksicht gezogen hätte. Es ist mithin die Kurve, die JAEGER seiner Arbeit beifügt (in die Abszisse sind die Konzentrationen der Flufssäurelösungen, in die Ordinate die g-Atome Cu eingezeichnet), steiler zur Abszisse zu zeichnen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dafs die Angabe „gröfster Wert" in dem System $CuO + 2HF$ sehr illusorisch werden kann, da in Anbetracht der geschilderten Versuchsanordnung Nebenreaktionen bei Anwendung von konzentrierteren Flufssäurelösungen auftreten. Die Abnahme der Löslichkeit von CuO in konzentrierteren Flufssäurelösungen rührt also nicht, wie JAEGER annimmt, von der Abnahme der Dissoziation der Flufssäure bei zunehmender Konzentration her, sondern ist in erster Linie auf eine Nebenreaktion, Bildung von unlöslichem Kupferoxyfluorid, zurückzuführen, und diese läfst sich dann vielleicht durch die Abnahme der Dissoziation erklären.

Quantitative Bestimmung von Eisen und Aluminium in einem stark geglühten Gemische von wenig Fe_2O_3 und viel Al_2O_3; eine Modifikation der Hillebrandschen Methode (vgl. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie. Quant. Anal. S. 79, 1902).

Es ist bekannt, dafs in einem stark geglühten Gemische von wenig Fe_2O_3 mit viel Al_2O_3 das Eisen durch konz. HCl sehr langsam gelöst wird. Aus diesem Grunde schliefst man nach HILLEBRAND die gewogenen Oxyde durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat auf, wobei etwas Platin aus dem hierfür benutzten Platintiegel herausgelöst wird, gibt etwas verdünnte H_2SO_4 und Wasser hinzu, leitet in die warme Lösung von Aluminium- und Eisensulfat H_2S ein, filtriert vom ausgeschiedenen Platinsulfid ab, verjagt H_2S in der Wärme

durch CO_2, titriert das Ferrosalz mit Permanganat und erhält dadurch den Eisengehalt und durch die Differenzbestimmung den des Aluminiums.

Durch Vorversuche hatte ich festgestellt, dafs die geglühten Oxyde Fe_2O_3, Al_2O_3 und auch Cr_2O_3 durch Schmelzen mit KFFH in einem Platintiegel innerhalb weniger Minuten aufgeschlossen werden können.

Um die Genauigkeit der Eisen-Aluminiumbestimmung mittels KFFH zu prüfen, benutzte ich ein nach seiner Zusammensetzung bekanntes Gemisch von Fe_2O_3 und Al_2O_3, das ich mir durch Fällen einer Lösung von Ferriamonsulfat und Kalialaun mit NH_3 herstellte. Die Oxyde wurde vor dem Gebläse in einem Platintiegel mehrere Stunden heftig geglüht. Das Gemisch bestand aus 92.49% Al_2O_3 und 7.51% Fe_2O_3.

Zur Ausführung der Bestimmung brachte ich in einem Platintiegel eine abgewogene Menge der fein gepulverten Oxyde mit ca. 1 g KFFH zusammen und zerrieb das Ganze mittels eines Porzellanpistills möglichst innig. Der Tiegel wurde durch eine kleine Bunsenflamme vorsichtig und mäfsig erhitzt. Die Masse schmolz und wurde nach wenigen Minuten fest. Ich rauchte nun mit verdünnter Schwefelsäure die Flufssäure ab, führte den Tiegelgehalt in ein Jenenser Becherglas über und brachte durch Zufügung von Wasser und durch Erwärmen noch nicht Gelöstes in Lösung. Die weitere Ausfühung schliefst sich den in TREADWELLS Lehrbuch S. 79 nachzulesenden Angaben an.

Ich lasse als Beleg das Analysenmaterial zweier Bestimmungen folgen. 1 cm³ der benutzten Permanganatlösung entsprach 0.0007605 g $KMnO_4$.

I. Analyse: 0.0275 g Oxydgemisch gebrauchten zur Titration 1.04 cm³ Permanganatlösung.

Fe_2O_3-Gehalt:	berechnet	0.00207 g
	gefunden	0.00200 g
	Differenz	— 0.00007 g.

II. Analyse: 0.0425 g Oxydgemisch gebrauchten zur Titration 1.60 cm³ Permanganatlösung.

Fe_2O_3-Gehalt:	berechnet	0.00319 g
	gefunden	0.00308 g
	Differenz	— 0.00011 g.

Die erlangte Genauigkeit ist völlig ausreichend. Platin wird durch das Aufschliefsen mit KFFH im Gegensatz zu dem mit Kaliumpyrosulfat nicht im geringsten herausgelöst.

Um aber diese Eisenbestimmung zu einer noch schnelleren zu gestalten, arbeitete ich eine solche aus, bei der ich statt H_2S SO_2 zur Reduktion des Eisenoxyds benutzte. Die Verdrängung der Flufssäure durch verdünnte H_2SO_4 nimmt ja immer etwas Zeit in Anspruch. Wenn es möglich war, einen Teil der Fluorverbindungen in der Titrierungsflüssigkeit zu belassen, ohne die Genauigkeit zu beeinträchtigen, so wird dadurch viel an Zeit gewonnen.

Um mich zu vergewissern, wie der Gehalt an Fluorverbindungen oder Flufssäure in der Untersuchungsflüssigkeit beim Titrieren mit Permanganat wirkte, versetzte ich die schwefelsaure Lösung von 0,07 g Mohrschem Salz mit abgewogenen Mengen KFFH oder Kahlbaumscher sogenannter reiner Flufssäure (Kieselflufssäure enthaltend); brachte die Flüssigkeit jedesmal auf annähernd 100 cm^3 und titrierte mit einer Permanganatlösung in einem Jenenser Becherglas, das beiläufig bemerkt bei all diesen Titrationen nicht angegriffen wurde.

Es folgt das Beobachtungsmaterial:

0.07 g Mohrsches Salz + verd. H_2SO_4:

1.	+ 1 g KFFH	gebr.:	7.38 cm^3	Permang.	= 0.04	Diff.
2.	+ 2 g KFFH	„	7.38 cm^3	„	= 0.04	„
3.	+ 30 g 2 % HF	„	7.88 cm^3	„	− 0.46	„ } [1]
4.	+ 15 g 2 % HF	„	7.72 cm^3	„	− 0.30	„ } [1]
5.	+ 15 g 2 % HF + $MnSO_4$	„	7.50 cm^3	„	= 0.08	„
6.	+ 5 g 2 % HF + $MnSO_4$	„	7.39 cm^3	„	= 0.03	„

Die Gegenwart von 0.3 % freier HF ohne Manganzusatz beeinträchtigt, wie man sieht, schon sehr die Genauigkeit der Titration, das Verhalten der HF hierbei ist also analog dem der HCl. Man sieht auch aus den Titration 5. und 6., dafs der Zusatz von $MnSO_4$ den Titrationsfehler ziemlich gut beseitigt. Kleine Mengen von KFFH — und dies war für mich das Wesentlichste — scheinen keine störende Wirkung auszuüben.

[1] Die Kahlbaumsche verdünnte Flufssäure, mit etwas Schwefelsäure versetzt, behielt nach Zusatz eines Tropfens obiger Permanganatlösung längere Zeit die Rosafärbung. Die Zunahme des Titers bei Versuch 3 und 4 beruhte also nicht, wie man annehmen könnte, auf einer Verunreinigung der Flufssäure durch organische Substanz. Es scheint das Eisen hierbei eine noch aufzuklärende Rolle zu spielen, vgl. auch J. Wagner, *Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 33 u. J. Brown, *Chem. Centrbl.* **1905** I, 663.

Auf diesen günstigen Befund mich stützend, schloſs ich, wie oben schon beschrieben, die Oxyde mit KFFH auf, verjagte mit verdünnter H_2SO_4 den gröſseren Teil der HF, was wenig Zeit in Anspruch nimmt, brachte in einer Platinschale die Sulfate durch Erwärmen völlig in Lösung, reduzierte mit SO_2, verdrängte durch CO_2 die überschüssige SO_2 und titrierte in der Kälte mit Permanganat.

III. Analyse: 0.0944 g Oxydgemisch gebrauchten 3.40 cm^3 Permanganat.

Fe_2O_3-Gehalt	berechnet	0.00709 g
	gefunden	0.00655 g
	Differenz	—0.00054 g.

Dies Resultat ist als ein günstiges zu bezeichnen.

Aus dem jetzt Angeführten ersieht man, daſs sich KFFH nicht nur zum Aufschlieſsen von SiO_2-haltigen Substanzen verwerten läſst, wozu es bisher auch schon häufig angewendet worden ist, sondern auch zu einem schnellen Aufschlieſsen von Fe_2O_3, Al_2O_3 und wahrscheinlich auch von Cr_2O_3. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist es, daſs bei dieser Bestimmungsart nicht die geringste Menge Platin aus dem Tiegel herausgelöst wird.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Die Wirksamkeit des H-Ions der Fluſssäure in wässeriger Lösung hat sich durch die Inversionsmethode experimentell gut bestimmen lassen. Hierbei hat sich ergeben, daſs die Fluſssäure durchaus zu den schwachen Säuren zu zählen ist. Die Literaturangaben, daſs sie eine starke Säure sei, sind unzutreffend.

2. Die Fluſssäure ist in konzentrierteren Lösungen etwas stärker als die Monochloressigsäure, in einer Verdünnung von 1 Mol. in 4 Litern sind sie beide gleich stark dissoziiert, bei gröſseren Verdünnungen nimmt die Dissoziation der Fluſssäure langsamer zu, als die der Monochloressigsäure. Bei einer Verdünnung von 1 Mol. HF in 1000 Litern ist die Säure etwa zur Hälfte dissoziiert.

3. Es findet auch bei der Fluſssäure wie bei den übrigen Säuren ein genauer Parallelismus zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit statt.

4. Die Fluſssäure steht an Stärke der Phosphorsäure sehr nahe.

5. Die Flufssäure ist weder eine ausgesprochene einbasische noch eine ausgesprochen zweibasische Säure.

6. Die von Winteler gefundene Tatsache, dafs der Gehalt reiner Flufssäurelösungen durch karbonatfreie Laugen titrimetrisch in der Kälte und bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator recht genau bestimmt werden kann, findet Bestätigung. Die zu titrierende Flufssäurelösung mufs reichlich mit sogenanntem Leitfähigkeitswasser verdünnt werden. In diesem Falle tritt der Umschlag von farblos in bleibend rosa glatt ein.

7. Man ist jetzt in der Lage, spurenhafte Verunreinigungen der Flufssäure durch Schwefelsäure oder Kieselflufssäure (bei Abwesenheit anderer Verunreinigungen) qualitativ sicher nachweisen zu können. Eine quantitative Bestimmung genannter Verunreinigungen ist nach vorliegendem Versuchsmateriale ebenfalls durchführbar.

8. In der älteren chemischen Literatur finden sich einzelne Vorschriften über die Reinigung von roher Flufssäure. Da dieselbe u. a. Schwefelsäure und Kieselflufssäure enthält, so ist es noch fraglich, ob die verschiedenen angegebenen Reinigungsmethoden wirklich zu einer völlig reinen Säure führen. Der Nachweis hierfür kann leicht durch die in vorliegender Arbeit angeführten Bestimmungsmethoden erbracht werden, da die physikalisch-chemischen Daten einer verdünnten reinen Flufssäure zum gröfseren Teile jetzt festgelegt worden sind. Man hat es nun in der Hand, die Reinheit irgend einer Säure, die man zur Untersuchung verwenden will, nach meinen Angaben sinngemäfs zu prüfen. Dies ist als ein wesentlicher Fortschritt gegen früher zu bezeichnen.

9. Die Messungen von Spohr bezüglich der Inversion von Rohrzucker durch die Kieselflufssäure sind ungenau.

10. Die Methode der direkten Polarisation von HF-haltigen Lösungen ist verhältnismäfsig einfach, besonders wenn man in der Lage ist, statt der mit Canadabalsam überzogenen Verschlufsplättchen solche aus Flufsspat benutzen zu können. Beim Gebrauch der Flufsspatplatten besitzt man den grofsen Vorteil, dafs man Inversionsbestimmungen auch bei höherer Temperatur durchführen kann, natürlich unter der Voraussetzung, dafs man statt des gläsernen Polarisationsrohres ein solches aus Platin, Flufsspat oder oxydfreiem Kupfer anwendet. Man hat hierbei zu berücksichtigen, dafs Platin bei höherer Temperatur bereits selbst auf Zuckerlösung in geringem Mafse invertierend wirkt.

11. Meine Methode der direkten Polarisation HF-haltiger

Lösungen ist zur Untersuchung von bisher wenig erforschten Gebieten sehr wohl anwendbar.

12. Der Vorschlag VERBIESES, die Flufssäure in die Rübenzuckerfabrikation einzuführen, dürfte nach vorliegendem Untersuchungsmateriale wohl wenig Aussicht auf Erfolg haben. Die Inversionkonstante der $\frac{n}{1}$ HF ist bei 25° C. 5.7, während sie bei 35° C. schon 22.26 (nach der von mir benutzten Formel berechnet) beträgt. Nun schwankt die Temperatur in den Diffuseuren zwischen 20° und 90°. Ist die Flufssäure in genügender Menge zu den frischen Rübenschnitzeln in den Diffuseuren zugegeben worden, so wird die Säure wohl ganz gut die schädliche Bakterienbildung in den Rohzuckersäften hintanzuhalten vermögen, doch dafür wird sie eine nicht unbedeutende Menge Rohrzucker in Invertzucker überführen und zwar je höher die dabei obwaltende Temperatur, desto gröfser auch die Invertzuckermenge. Ist dagegen die zugesetzte Menge Flufssäure gering, so wird ihre antibakterielle Kraft durch die Gegenwart organischer Substanzen, die in gewissem Grade wohl auch neutralisierend auf die Säure einwirken können, recht in Frage gestellt. VERBIESES Vorschlag wäre bei der Fabrikation von Zucker aus Zuckerrohr eher diskutabel. Jedoch ist der Preis für Rübenzucker in jüngster Zeit so gefallen, dafs die Aussicht auf Konkurrenz sehr gering erscheint; viel eher würde es sich verlohnen, den Stärkezucker mit Hilfe von Flufssäure herzustellen. Dieses Problem ist, wie mir erst später bekannt wurde, schon von MALINSKY ausgeführt worden und durch ein Patent geschützt. In der Patentschrift (D.R.P. Klasse 89 Nr. 103592) gibt MALINSKY an, dafs der mit Flufssäure dargestellte Stärkezucker einen sehr reinen und angenehmen Geschmack besitzen soll. Auch werden dem Verfahren noch andere technische Vorteile zugeschrieben. Eine wissenschaftliche Prüfung dieses Verfahrens steht noch aus, ist aber bereits im Gange.

13. Eine wässerige $\frac{n}{1}$-Lösung von dem im Handel käuflichen und zur chemischen Analyse benutzten Fluorammonium besitzt bei 25° C. keine mefsbaren H-Ionen.

14. Der zu optischen Zwecken dienende Flufsspat von ZEISS (Jena) besitzt einen hohen Grad von Reinheit und kann geschliffen als Verschlufsplättchen beim Polarisieren HF-haltiger Lösungen benutzt werden.

15. Die von STAHL aufgefundene Tatsache, dafs Flufssäure (Handelssäure) in einer angemessenen Zeit viel mehr Hammerschlag oder Rost vom metallischen Eisen zu lösen vermag, als Salzsäure oder Schwefelsäure, ist richtig. Das gröfsere Lösungsvermögen kann durch die von NERNT-BRUNNER jüngst aufgestellte Hypothese erklärt werden, nach der die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen der Konzentration des reagierenden gelösten Stoffes proportional ist, wenn sein Diffusionskoeffizient konstant ist.

Es wäre vom praktischen Standpunkte aus sehr wünschenswert, wenn die verdünnte Flufssäure allgemeiner zum Reinigen der Eisengegenstände von Rost (Hammerschlag) benutzt würde.

16. Dafs in dem Systeme: überschüssiger Hammerschlag + HF eine Abnahme des gelösten Eisens nach mehrstündiger Schüttelzeit eintritt, rührt von der Bildung eines schwer löslichen Eisenoxyfluorids her.

17. Ebenfalls auf die Bildung eines schwer löslichen Oxyfluorids ist die Abnahme der Löslichkeit von Kupferoxyd in konzentrierterer Flufssäure zurückzuführen.

18. Das saure Kaliumfluorid KFFH ist zum Aufschliefsen eines stark geglühten Gemisches von viel Aluminiumoxyd mit wenig Eisenoxyd vorteilhaft anwendbar. Die Vorzüge dieser Methode sind: schnelleres Arbeiten, kein Verlust an Platin.

19. Die Titration von Eisenoxydul mittels Permanganat bei Gegenwart von freier Flusssäure ist ungenau; je gröfser der Gehalt an freier Flufssäure ist, desto mehr steigen die Titrationswerte. Der Zusatz von Manganosulfat beseitigt bis zu einem gewissen Grade die Fehlerquelle. Ein geringer Gehalt der Untersuchungsflüssigkeit an KFFH beeinträchtigt nicht die Genauigkeit der Titration mit Permanganat.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich noch hervorheben, dafs eine systematische Untersuchung des chemischen Verhaltens der Fluorverbindungen nach der qualitativen Seite durchaus wünschenswert ist. Bekannt ist es ja, und wird auch häufig als Erklärung angeführt, dafs Fluor eine Sonderstellung zu den übrigen Halogenen einnimmt. Man hat das Fluor in Beziehung zum Sauerstoff gebracht, dem es im periodischen Systeme sehr nahesteht. VICTOR MEYER ferner konnte experimentell nachweisen, dafs das in organischen Verbindungen substituierte Fluor in seinem Verhalten viel

mehr der OH-Gruppe gleiche, als den Halogenen. Diese und noch viele andere Angaben über Fluorverbindungen sind in der Literatur so zerstreut zu finden, daſs es endlich angebracht erscheint, diese zu sammeln und kritisch zu beleuchten. Durch eine auf experimenteller Basis systematisch durchgeführte Prüfung wird man zweifelsohne zu allgemeineren Gesichtspunkten gelangen, die zur Klärung des chemisch-analytischen Verhaltens von fluorhaltigen Verbindungen beitragen werden.

Leipzig, Institut von E. Beckmann, Labor. f. angew. Chemie d. Univ. Leipzig.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1905.

Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide. II.

Von

F. W. Küster.

Mit 3 Figuren im Text.

In einer vorhergehenden Arbeit[1] habe ich in Gemeinschaft mit Eduard Heberlein gezeigt, wie die Löslichkeit von Schwefel in Natriumsulfid von Konzentration und Temperatur abhängt, wie die verschieden stark geschwefelten Sulfide sich in Lösung verhalten, in welchen Beziehungen sie zueinander stehen und welche Vorstellungen über ihre Konstitution aus ihrem Verhalten abgeleitet werden können. Hier und in einer noch folgenden Arbeit sollen nun weitere Mitteilungen über das Verhalten der Sulfide und Polysulfide in elektrochemischer Hinsicht gemacht werden, wie es sich aus eigenen Beobachtungen und aus Versuchsreihen der Herren Dr. Koelichen,[2] Dr. Hommel und Jonas ergibt.

Es wurden zunächst sehr zahlreiche Versuche darüber angestellt, mit welcher Geschwindigkeit sich Schwefel in Sulfid- und Polysulfidlösungen verschiedener Zusammensetzung auflöst. Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierter Schwefel wurde zerkleinert und dann in Pastillenform von der Gestalt niedriger Zylinder gepreſst. Diese Zylinder, deren Mantel durch Lack der Einwirkung der Lösungen entzogen wurde, wurden radial an schnell umlaufende Rührer befestigt in die fraglichen Lösungen gebracht, jedoch lieſs sich trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht erreichen, daſs die ebenen Flächen der Zylinder gleichmäſsig abgelöst wurden, es zeigte sich vielmehr die interessante Erscheinung, daſs die stark gepreſste Oberfläche vielfach erhalten blieb, während

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 43 (1905), 53—84.

[2] Vergl. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 629.

die unterliegenden Schichten nach mehrfacher Durchlöcherung der Oberfläche herausgelöst wurden. Der geprefste Schwefel löst sich hiernach viel langsamer als der nicht geprefste, die Inhomogenität des Stoffes verhinderte das Erhalten brauchbarer und übereinstimmender Resultate. Es scheint demnach erforderlich, für solche Versuche möglichst einheitliche Kristalle zu wählen.

Erfolgreicher waren die Versuche, das elektrische Potential zu messen, mit dem der Schwefel in Lösung geht. Zunächst wurden die Potentiale bestimmt, die Platinelektroden in mit Schwefel gesättigten Polysulfidlösungen verschiedener Konzentration annehmen.

Zur Herstellung der zu benutzenden Natriumsulfidlösungen wurde etwa achtfach normale, aus Natrium gewonnene,[1] absolut reine Natriumhydroxydlösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, das überschüssig gelöste Schwefelwasserstoffgas durch längeres Durchleiten von Wasserstoffgas praktisch vollständig vertrieben, und dann die der in Arbeit genommenen Menge gleiche Menge Natriumhydroxydlösung zugesetzt. Die Normalität der verwandten Natronlauge war durch Titrieren mit Salzsäure genau ermittelt worden, so dafs nach Fertigstellung des Sulfids letzteres durch Verdünnen genau vierfach normal gemacht werden konnte. Die Lösung wurde in Wasserstoffatmosphäre hergestellt und aufbewahrt, auch die Entnahme geschah aus der hochstehenden Vorratsflasche ohne Öffnen durch Zu- und Abflufsbürette unter Wasserstoffdruck. Wiederholte Analysen zeigten dementsprechend, dafs die Lösungen wochenlang unverändert blieben.

Um nun zunächst Aufschlufs darüber zu erhalten, mit welcher Geschwindigkeit sich die Natriumsulfidlösung mit Schwefel sättigt und wie das Potential von Platinelektroden in ihr von diesem Sättigungsstande abhängt, wurde ein Glas von 30 ccm Inhalt mit überschüssigem, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem, gepulvertem Schwefel und der vierfach normalen Sulfidlösung vollgefüllt, mit paraffiniertem Kork verschlossen und im Thermostaten 20 Minuten lang bei 25° in drehender Bewegung erhalten, so dafs der Schwefel suspendiert blieb. Danach wurden 2 Platinelektroden in die Lösung getaucht und letztere in bekannter Weise durch Heber mit der Normalelektrode verbunden. Das Potential wurde durch Kompensation durch die Brückenwalze mit 20 Umläufen und 2 Volt Spannungsdifferenz an den Enden[2] gemessen, wobei ein

[1] *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 474—476.

[2] *Z. anorg. Chem.* 24, 4—7.

OSTWALDsches Kapillarelektrometer neuester Konstruktion und gröſster Empfindlichkeit als Nullinstrument diente. Nach der Messung wurde die Lösung weiter geschüttelt und die Messung von Zeit zu Zeit wiederholt, bis die erhaltenen Zahlen unverändert blieben. Es wurde gefunden:

Stunden geschüttelt	gemessene Volt Elektrode 1	Elektrode 2	entstanden Na_2S_x; x =
1/2	0.7087	0.7043	3.55
3	0.6693	0.6661	3.96
4 1/2	0.6325	0.6323	4.35
24	0.6226	0.6225	4.46
48	0.6212	0.6212	4.47

Das Platin erweist sich als negativer Pol, so daſs an ihm der Vorgang S_x'' ⟶ S_x verläuft. Dieser Vorgang wird um so mehr erschwert, je mehr Schwefel schon in Lösung ist, deshalb fällt die Spannung in dem Grade, wie sich der Schwefel weiter auflöst. Die Spannungsmessung erweist sich auch hier als ausgezeichnetes Mittel, den Vorgang der Sättigung mit Schwefel messend zu verfolgen, denn eine solche Spannungsmessung ist nicht nur viel bequemer und schneller auszuführen, sondern auch viel genauer, als die chemische Analyse. In der 1. Mitteilung ist angegeben,[1] daſs die vierfach normale Sulfidlösung nach wenigen Stunden gesättigt erscheint, d. h. die Gewichtsanalyse zeigt dann keine Zunahme des gelösten Schwefels mehr, etwa noch vorhandene kleine Zunahmen verschwinden in den Fehlergrenzen der Methode. Die Potentialmessung jedoch läſst mit Sicherheit erkennen, daſs selbst nach 24 Stunden noch eine weitere, wenn auch sehr kleine Schwefelmenge aufgenommen wird, nach 48 Stunden jedoch fiel das Potential nicht weiter, die tagelang beobachtete Konstanz zeigte, daſs die Lösung mit dem Schwefel vollkommen im Gleichgewicht war. Beide Elektroden zeigten dementsprechend auch übereinstimmende Werte, während sie anfangs nicht unbeträchtlich voneinander abwichen. In der letzten Spalte obenstehender Übersicht ist unter Vorwegnahme späterer Resultate angegeben, welche Zusammensetzung die Lösung zu den betreffenden Zeiten hatte. Es zeigt sich auch hier wieder, daſs der Schwefel bis zu der Zusammensetzung Na_2S_4 sehr

[1] *Z. anorg. Chem.* **43**, 60.

schnell aufgenommen wird, während der Vorgang weiterhin sehr langsam wird.

Die Potentialmessung gibt auch ein Mittel an die Hand, schnell und sicher zu entscheiden, ob eine mit Schwefel behandelte Sulfidlösung für ersteren schon gesättigt ist oder nicht. Taucht man zwei gleiche, reine Platinelektroden in eine Natriumpolysulfidlösung beliebigen Schwefelgehaltes, so zeigen sie höchstens ganz kleine, zufällige Potentialdifferenzen gegeneinander, die früher oder später verschwinden. Formiert man aber die eine der Elektroden durch elektrolytisches Überziehen mit einer dünnen Schwefelschicht, so zeigen beide Elektroden in Sulfidlösungen im allgemeinen Potentialdifferenzen gegeneinander, die um so gröfser sind, je weniger die Lösungen für Schwefel gesättigt sind. So zeigten eine formierte und eine reine Platinelektrode in einer Lösung von 2-n. Natriumsulfid, die schon einige Zeit mit Schwefel geschüttelt war, 0.056 Volt Spannungsdifferenz. Bei weiterer Behandlung mit Schwefel ging diese Differenz schnell zurück und nach $1^1/_2$ Tagen war sie vollständig verschwunden.

Es ist bekannt, dafs die gelben Polysulfidlösungen durch Erwärmen tief rotbraun werden, und es ist gelegentlich angenommen worden, dafs diese sehr auffallende Vertiefung der Farbe von einer Änderung in der Konstitution der Verbindungen herrühre. Wir sättigten deshalb eine zweifach normale Lösung bei 90° mit Schwefel und liefsen sie dann unter Schütteln auf 25° abkühlen. Die Lösung nahm sehr schnell die Farbe der bei 25° hergestellten an und in ihnen stehende Platinelektroden zeigten nur eine Spannungsdifferenz von 0.0006 Volt. Da auch die Gewichtsanalyse ganz gleiche Zusammensetzung der Lösungen ergab, so ist anzunehmen, dafs bei 90° und bei 25° trotz der grofsen Verschiedenheit in der Färbung doch dieselben Verbindungen entstehen, oder dafs zum wenigsten zunächst etwa vorhandene Unterschiede zugleich mit dem Temperaturunterschied wieder verschwinden. Jedenfalls steht nichts im Wege, das Auflösen des Schwefels durch anfängliches Erwärmen zu beschleunigen.

Schon in der ersten Mitteilung ist darauf hingewiesen worden, dafs bei Herstellung und Untersuchung der Sulfid- und Polysulfidlösungen der Luftsauerstoff möglichst ausgeschlossen werden mufs. Beim Messen der Potentiale machte sich jedoch bei den verdünnteren Lösungen die Schädlichkeit des Luftsauerstoffs trotz aller Vorsichtsmafsregeln in einem solchen Grade bemerkbar, dafs an Lösungen,

$/_{256}$-normal und verdünnter waren, übereinstimmende und mit
rheit reproduzierbare Werte überhaupt nicht mehr gewonnen
ın konnten. In einer unter sorgfältigstem Luftausschlufs her-
llten, mit Schwefel gesättigten Lösung von Natriumsulfid, die
ıormal war, zeigte Platin gegen die Normalelektrode 0.541 Volt,
lem die Lösung jedoch längere Zeit mit Luft in Berührung
ıen war, war die Spannung auf 0.311 Volt,
ım 0.230 Volt gefallen.

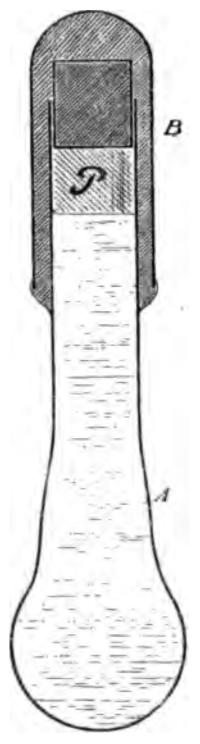


Fig. 1.

Um nun den so schädlichen Luftsauerstoff zu
ɜiden, wurde bei Herstellung der Sulfid- und
ulfidlösungen zunächst nach Möglichkeit in
erstoffatmosphäre gearbeitet und stets nur frisch
kochtes Wasser verwendet. Um die Lösungen
Schwefel zu sättigen, wurden sie mit einem
ıchufs des letzteren in reagensrohrartige Gläser
ın 50 ccm Inhalt gefüllt (siehe beistehende
l), die obersten, von der Lösung frei gelassenen
des Rohres wurden mit geschmolzenem, ge-
tem Paraffin P vollgegossen und in letzteres so-
ein gut passender Kork eingedrückt. Aber
; dieser Verschlufs war noch nicht absolut
·, da das Paraffin zuweilen vom Glase los-
g. Das schon verkorkte Glas wurde deshalb
r aus der Figur ersichtlichen Weise nochmals
kehrt in ein mit geschmolzenem Paraffin ge-
s Glas B gesteckt. Dieser mehrfache Paraffin-
ılufs versagte nie. Er liefs sich durch An-
en sehr bequem wieder entfernen. Die Gläser
ın radial an die Speichen eines Rades befestigt,
m Thermostaten 14 Tage lang in langsamer
ehung blieb.

Die so mit Schwefel gesättigten Lösungen wurden nun unter
erstoffatmosphäre zum Zwecke der Potentialmessung in Ge-
übergeführt, die in Fig. 2 nebenstehend abgebildet sind. Als
roden dienten zwei spiralig aufgewickelte Platindrähte P, deren
ı durch den Boden der Gefäfse hindurchgeschmolzen waren
n die Quecksilbernäpfchen Q tauchten, welche durch die iso-
ı Kupferdrähte K abgeleitet wurden. Das Mefsgefäfs A stand
ım Mantelgefäfs M, der Zwischenraum zwischen beiden war
mit Watte verstopft.

Das Gefäſs A wurde durch Ansaugen durch V mit der Lösung gefüllt, bis auch das obere Rohr R von der Lösung erfüllt war, worauf die obere Öffnung mit Gummischlauch und Glasstöpsel verschlossen wurde. Das Seitenrohr V wurde dann sofort mit luft-

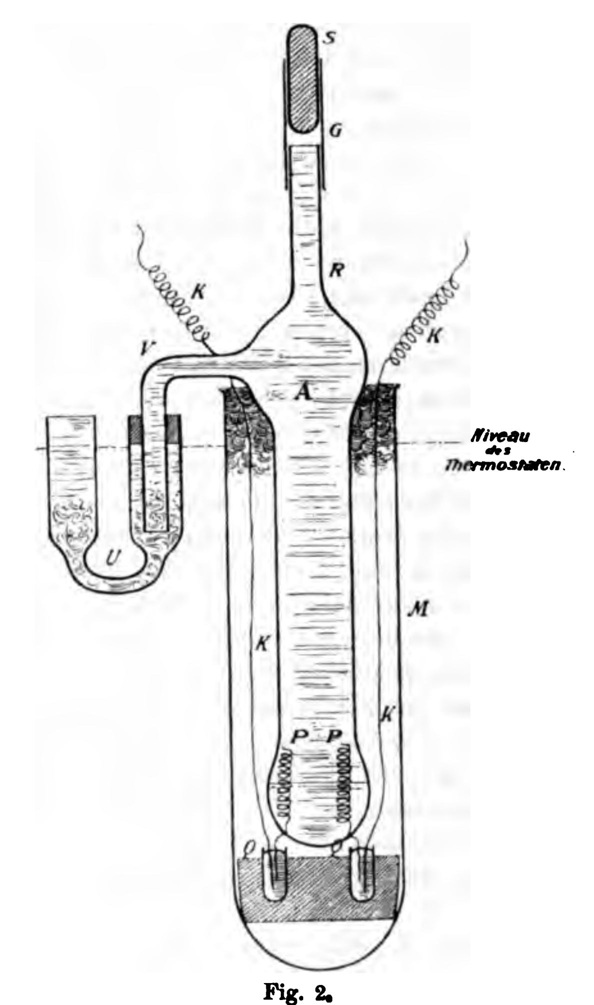


Fig. 2.

dichtem Kork in das U-Rohr U eingesetzt, das mit derselben Lösung angefüllt und zur Erschwerung der Vermischung unten mit Watte ausgestopft und stark verengt war. Das U-Rohr seinerseits war wieder in bekannter Weise durch Heber mit der Normalelektrode verbunden. Es zeigte sich, daſs das Potential an P, also auch die Lösung in A, bei dieser Anordnung wochenlang unverändert blieb.

Um die Potentiale auch messen zu können, während sich der Schwefel löste, wurde die in Fig. 3 nachstehend abgebildete Vorrichtung benutzt, die wohl ohne weiteres verständlich ist. Der vierfach durchbohrte Kork *K* war paraffiniert und dann noch mit einer Schicht geschmolzenen Paraffins *P* übergossen. Der Rührer *R* lief

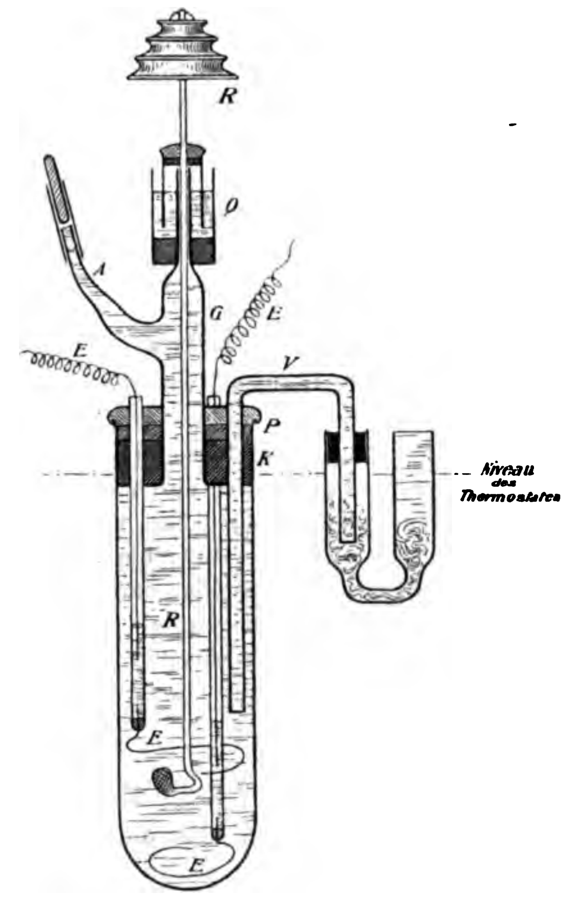


Fig. 3.

oben in dem Quecksilberverschlufs *Q* bekannter Einrichtung, so dafs die Lösung allseitig luftdicht abgeschlossen war. Von den beiden Platinelektroden *E* lag die eine dicht am Boden des Gefäfses, die andere mitten in der Lösung. Wurde der Rührer angehalten, so lagerte sich der Schwefel um die untere Elektrode, sie ganz bedeckend, während die obere Elektrode in klarer Lösung war. Beide Elektroden zeigten deshalb immer kleiner werdende Potentialunter-

schiede, die erst ganz verschwanden, wenn die Lösungen mit Schwefel ganz gesättigt waren. Auch bei ungesättigter Lösung zeigten beide Elektroden gleiche Potentiale, so lange der Rührer umlief.

Bezüglich des Einflusses der Vorgeschichte einer Polysulfidlösung auf ihr Verhalten ist oben schon erwähnt worden, daſs es nichts ausmacht, ob die Lösung zwischendurch einmal auf höhere Temperatur erwärmt war oder nicht. Man kann auch die Frage aufwerfen, ob es gleichgültig ist, z. B. Natriumdisulfidlösung dadurch herzustellen, daſs man in Monosulfid Schwefel löst nach der Gleichung:

$$Na_2S + S = Na_2S_2,$$

oder ob man das Disulfid bereitet durch Mischen von Monosulfid und Trisulfid nach der Gleichung:

$$Na_2S + Na_2S_3 = 2Na_2S_2.$$

Der Versuch ergab, daſs Lösungen von Disulfid, welche nach diesen beiden Verfahren hergestellt waren, sofort gegen Platin die nämlichen Potentiale und auch sonst keinerlei Unterschied zeigten, also wohl identisch waren. Da nun der durch die letzte Gleichung wiedergegebene Vorgang keine Ionenreaktion ist, so ist es nicht wahrscheinlich, daſs er zu schnell verläuft, um verfolgt werden zu können. Diese Schwierigkeit wird beseitigt durch die schon früher gemachte Annahme,[1] daſs die Lösungen mit niederem Schwefelgehalt wesentlich Monosulfid und Tetrasulfid nebeneinander enthalten. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

Potentialmessungen in mit Schwefel gesättigten Sulfidlösungen.

Um zu sehen, wie weit Temperaturfehler die Potentialmessungen beeinflussen können, wurde der Temperaturkoeffizient bestimmt. Normale Disulfidlösung gegen die Normalelektrode — beides im Thermostaten — ergab:

Temperatur	Differenz	Volt	Differenz	Temperaturkoeffiz.
46°		0.7688		
	21°		0.0109	0.00052
25		0.7579		
	20		0.0117	0.00059
5		0.7462		

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **43**, 83.

Der Temperaturkoeffizient ist demnach so klein, dafs es genügt, die Temperatur auf einige Dezigrade konstant zu halten.

Platinelektroden in mit Schwefel gesättigten Lösungen von Schwefelnatrium verschiedener Konzentration zeigten nun bei 25° gegen die Normalelektrode von 25° die folgenden Spannungen:

Nr.	Normalität des Na_2S_x	Wert des x in Na_2S_x	Spannung Volt	Differenz Volt gefunden	Differenz Volt berechnet
1	4	4.47	0.6211	0.0124	
2	2	4.67	0.6087	0.0087	
3	1	4.84	0.6000	0.0084	0.0071
4	$^1/_2$	4.98	0.5916	0.0080	0.0077
5	$^1/_4$	5.12	0.5836	0.0078	0.0080
6	$^1/_8$	5.22	0.5758	0.0075	0.0082
7	$^1/_{16}$	5.24	0.5683	0.0080	0.0085
8	$^1/_{32}$	5.20	0.5603	0.0080	0.0085
9	$^1/_{64}$	5.04	0.5523	0.0112	0.0085
10	$^1/_{128}$	4.45	0.5411		

Da die Differenz zwischen der 9. und 10. Reihe sichtlich zu grofs ist — etwa um 0.003 Volt —, so ist das Potential in der verdünntesten Lösung augenscheinlich um diesen Betrag zu klein gefunden worden. Hieraus ist zu schliefsen, dafs diese schon recht verdünnte Lösung — sie enthält nur etwa 0.04 °/₀ Natriumsulfid — durch Oxydation oder sonstige Vorgänge schon einen beträchtlichen Teil ihres anfangs vorhandenen Sulfidgehaltes verloren hat; trotz aller Vorsichtsmafsregeln. Die doppelt und vierfach verdünnteren Lösungen gaben deshalb erst recht ganz veränderliche, viel zu kleine Werte, herunter bis zu etwa 0.3 Volt.

Das Quecksilber der Normalelektrode ist stets positiver, das Platin im Sulfid negativer Pol. Es schlagen sich also an den Elektroden Quecksilber und Schwefel nieder. Es ist demnach für die erste Reihe vorstehender Tabelle:

$$S \mid 4\text{-n. } Na_2S_x \text{ — HgCl in n. KCl} \mid Hg$$

$$\overrightarrow{0.0611} \qquad\qquad \overrightarrow{0.5600}$$

$$\overrightarrow{0.6211},$$

wobei die an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten auftretenden Potentiale unberücksichtigt geblieben sind. Das Potential von Platin in mit Schwefelsäure gesättigter, vierfach normaler Natriumsulfid-

lösung wäre demnach +0.0611 Volt, in der $^1/_{32}$-normalen Lösung wäre es ±0.0, und in den noch verdünnteren Lösungen wäre es negativ, z. B.:

$$\underset{\overleftarrow{0.0077}}{S \mid {}^1/_{64}\text{-n. } Na_2S_x} \;-\; HgCl \text{ in n. } \underset{\overrightarrow{0.5600}}{KCl \mid Hg}$$

$$\overrightarrow{0.5523}.$$

Es soll nun untersucht werden, wie weit die an der Schwefelelektrode gemessenen Zahlen in Übereinstimmung sind mit der NERNSTschen Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p},$$

in welcher R die Gaskonstante bedeutet, T die Temperatur in absoluter Zählung (hier 273 + 25 = 298), n die Wertigkeit des entstehenden Ions (hier 2 wegen der Zweiwertigkeit der Sulfid- und Polysulfidionen), P den Lösungsdruck des Schwefels und p den osmotischen Druck der reagierenden Schwefelionen. P ist zwar unbekannt, jedoch konstant, da alle Lösungen für Schwefel gesättigt sind, P kann also durch Differenzbildung eliminiert werden. Auch p ist unbekannt und seine Ermittelung erscheint kaum möglich, wenn man bedenkt, daſs die Sulfid- und Polysulfidlösungen nicht nur weitgehend hydrolysiert sind, sondern daſs in den Polysulfidlösungen verschiedener Konzentration ohne Zweifel die verschiedensten Polysulfidanionen S_x'' nebeneinander vorkommen können, wie sich ja schon daraus ergibt, daſs die Aufnahmefähigkeit der Lösungen für Schwefel in hohem Grade von der Verdünnung abhängig ist.[1] Man kann wohl annehmen, daſs in einer Polysulfidlösung alle die Anionen S'', S_2'', S_3'' usw., vielleicht bis S_9'' vorkommen. Gerade das letztere Anion erscheint dadurch wahrscheinlich, daſs es durch einfache Addition der Schwefelmolekel der niederen Temperaturen S_8 an das Anion S'' entstehen würde.

Wenn sich nun auch über den Betrag der Konzentrationen der einzelnen Anionenarten nichts Bestimmtes aussagen läſst, so läſst sich doch über deren Verhältnis in den verschiedenen Lösungen einiges ermitteln. Es ist

$$S'' + S \rightleftarrows S_2'',$$

---

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **43**, 84 ff.

so, wenn die Konzentrationen durch Klammern ausgedrückt werden,

$$(S'')\cdot(S) = k(S_2'').$$

Da alle Lösungen für Schwefel gesättigt sind, so ist (S) in len Lösungen konstant, folglich:

$$(S'') = k_{,}(S_2'').$$

Ferner ist

$$S'' + 2S \rightleftarrows S_3''$$

$$(S'')\cdot(S)^2 = k_{,,}(S_3'')$$

$$(S'') = k_{,,,}(S_3'') \text{ usw.,}$$

so

$$(S'') = k_{,}(S_2'') = k_{,,,}(S_3'') = k_{,,,,}(S_4'') \text{ usw.,}$$

s heifst, die Konzentrationen der verschiedenen Polysulfidanionen hen zueinander in einem Verhältnis, das von der Konzentration abhängig ist. Dieses Resultat ist in scheinbarem Widerspruch t der Tatsache, dafs die gelöste relative Schwefelmenge von der nzentration abhängig ist, jedoch findet, worauf früher schon hinwiesen wurde,[1] dieser Widerspruch seine Lösung dadurch, dafs h durch Ionisation und Hydrolyse ja auch die relative Ionenmge mit der Konzentration ändert. Das Konzentrationsverhältnis es bestimmten Anions, z. B. S_4'', in zwei verschieden konzenerten Lösungen ist demnach dem Konzentrationsverhältnis der mme aller Anionen S_x'' in diesen beiden Lösungen proportional, dafs in die NERNSTsche Formel für p die Summe der osmotischen ucke aller dieser Anionen eingesetzt werden kann. Die Verhältnishlen der Summen dieser zweiwertigen Ionen in den verschieden nzentrierten Lösungen lassen sich aber angenähert aus den elekschen Leitfähigkeiten eben dieser Lösungen ermitteln. Die tentialdifferenz von Platinelektroden in zwei solchen Lösungen dann berechenbar nach der Formel:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.0295 \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Zur Bestimmung der Verhältniszahlen $\frac{p_1}{p_2}$ wurden die Leitigkeiten der mit Schwefel gesättigten Natriumsulfidlösungen gessen, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* 43, 78 ff.

Nr.	Normalität des Na_2S_x	Leitfähigkeit × 10^{-5}	Nr.	Normalität des Na_2S_x	Leitfähigkeit × 10^{-5}
3	1	6362	7	$^1/_{16}$	567
4	$^1/_2$	3668	8	$^1/_{32}$	291
5	$^1/_4$	2009	9	$^1/_{64}$	150
6	$^1/_8$	1079	10	$^1/_{128}$	77

Als Potentialdifferenz zwischen der $^1/_4$- und der $^1/_8$-normalen Lösung berechnete sich z. B. nach diesen Zahlen

$$\pi_{1/4} - \pi_{1/8} = 0.0295 \log \frac{1079}{2009} = -0.0080,$$

was mit der gefundenen Zahl —0.0078 innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt. Auch zwischen den anderen Lösungen sind die Potentialdifferenzen in vorstehender Weise berechnet und in der letzten Spalte der weiter oben stehenden Tabelle mitgeteilt worden. Wie man sieht, stimmen alle berechneten und gefundenen Zahlen bis auf einige Zehntelmillivolt überein, ein Anzeichen dafür, daſs auch bei der Schwefelelektrode die herrschenden Verhältnisse durch die Nernstsche Formel ihren zutreffenden Ausdruck finden. Das Mittel der Differenzen von der normalen bis zur $^1/_{64}$-normalen Lösung ist für die gefundenen Zahlen 0.00795 und für die berechneten in voller Übereinstimmung 0.00800. Für die verdünntesten Lösungen müſste sich bei praktisch vollständiger Ionisation $p_1 : p_2 = 2 : 1$ verhalten, woraus sich das Potential 0.0089 berechnete. Hydrolyse und chemische Veränderungen bedingen jedoch Abweichungen, die sich bei der zuletzt gemessenen Zahl recht bemerkbar machen. Abnorm groſs ist auch die Potentialdifferenz zwischen den beiden konzentriertesten Lösungen, was sich daraus erklärt, daſs in so konzentrierten Lösungen tertiärer Elektrolyte uns ganz unbekannte Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen möglichen Ionenarten vorliegen. Auch ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Sulfid- und Polysulfidanionen nicht bekannt, so daſs die an der Berührungsfläche der verschiedenen Lösungen auftretenden Potentiale nicht berücksichtigt werden können.

Weiter wurden die Potentiale gemessen, die angreifbare Elektroden, Elektroden aus Silber, in diesen Polysulfidlösungen annehmen. Das Potential des Silbers in einer Lösung ist durch die Formel

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

ɜgeben, worin die Buchstaben die übliche Bedeutung haben. Die ɔtentialdifferenz zweier Elektroden in zwei verschiedenen Lösungen t demnach

$$\pi_1 - \pi_2 = -0.059 \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Über die Konzentration der Silberionen p in den verschiedenen ɔsungen ist zunächst nichts bekannt, deshalb auch nichts über das ɔrhältnis $\frac{p_1}{p_2}$. Dieses Verhältnis kann aber in Beziehung gebracht ɪrden zu dem Verhältnis der Schwefelionen S″ in den verschiedenen ɪlysulfidlösungen. Die Silberelektrode formiert sich sehr bald mit hwefelsilber, an ihrer Oberfläche ist folglich der Elektrolyt mit hwefelsilber gesättigt, es ist also die Konzentration des nicht ɪisierten Schwefelsilbers

$$(Ag_2S) = k.$$

Wegen der Beziehung

$$2Ag^{\cdot} + S'' \rightleftarrows Ag_2S$$

auch

$$(Ag^{\cdot})_1^2 \cdot (S'')_1 = k_1 \cdot (Ag_2S) = k_2$$

d ebenso

$$(Ag^{\cdot})_2^2 \cdot (S'')_2 = k_1 (Ag_2S) = k_2,$$

glich

$$(Ag^{\cdot})_1^2 \cdot (S'')_1 = (Ag^{\cdot})_2^2 \cdot (S'')_2,$$

er

$$(Ag^{\cdot})_1^2 : (Ag^{\cdot})_2^2 = (S'')_2 : (S'')_1,$$

er

$$(Ag^{\cdot})_1 : (Ag^{\cdot})_2 = \sqrt{(S'')_2 : (S'')_1}$$

ɪr das Verhältnis $p_1 : p_2$ in obigem Ausdruck für $\pi_1 - \pi_2$ kann ɜhalb an Stelle von $(Ag^{\cdot})_1 : (Ag^{\cdot})_2$ der gleiche Wert $\sqrt{(S'')_2 : (S'')_1}$ ɜetzt werden. Dann ist

$$- \pi_2 = -0.059 \log \sqrt{(S'')_2 : (S'')_1} = -0.059 \cdot {}^1/_2 \log [(S'')_2 : (S'')_1] = 0.0295 \log [(S'')_1 : (S'')_2].$$

Wie oben abgeleitet, verhalten sich nun aber die Konzentrationen : Schwefelanionen S″ in den verschiedenen mit Schwefel gesättigten

Lösungen zueinander, wie die Gesamtkonzentrationen der Anionen S_x'', oder in grofser Annäherung wie die Leitfähigkeiten der Lösungen. Es ergibt sich also das zunächst überraschende Resultat, dafs in den verschiedenen, mit Schwefel gesättigten Natriumpolysulfidlösungen die Platinelektroden einerseits, die Silberelektroden andererseits gleiche Potentialdifferenzen zeigen müssen, es mufs deshalb auch in allen Lösungen die Platinelektrode und die Silberelektrode, d. h. die unangreifbare und die angreifbare Elektrode eine gleichbleibende Potentialdifferenz aufweisen. Die Messungen haben diesen Schlufs durchaus bestätigt, jedoch sind die an den Silberelektroden ausgeführten Messungen weitaus nicht so zuverlässig, wie die an den Platinelektroden erhaltenen. Es liegt das in erster Linie daran, dafs die Messungen an Silber zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Personen ausgeführt wurden, und dafs auf Herstellung der Lösungen und Ausführung der Messungen nicht dieselbe zeitraubende Sorgfalt verwendet werden konnte. Es wurde gefunden:

Nr.	Normalität des Na_2S_x	Potential gef. am Silber	Potential gef. am Platin	Differenz Ag | Pt	ber. am Silber
1	4	0.7924	0.6211	0.1713	0.7902
2	2	0.7759	0.6087	0.1672	0.7778
3	1	0.7700	0.6000	0.1700	0.7691
4	$^1/_2$	0.7609	0.5916	0.1693	0.7607
5	$^1/_4$	0.7506	0.5836	0.1670	0.7527
6	$^1/_8$	ca. 0.739	0.5758	ca. 0.163	0.7449
7	$^1/_{16}$	ca. 0.740	0.5683	ca. 0.172	0.7374
8	$^1/_{32}$	ca. 0.732	0.5603	ca. 0.172	0.7294
9	$^1/_{64}$	ca. 0.721	0.5523	ca. 0.169	0.7214
10	$^1/_{128}$	ca. 0.701	0.5411	ca. 0.160	0.7102

Der Mittelwert der Differenzen Ag | Pt ist 0.1691, wobei der letzte sehr unsichere Wert 0.160 unbeachtet blieb. Man sieht, dafs die gemessenen Differenzen regellos um diesen Wert schwanken, und dafs die Abweichungen nicht gröfser sind, als es der Unsicherheit der Messungen am Silber entspricht. Die Forderung der oben angestellten Überlegung findet also ihre Bestätigung. Addiert man den mittleren Wert der Differenz zwischen Silber und Platin zu den zuverlässigeren Zahlen der Platinreihe, so erhält man für die Silberelektroden die in der letzten Spalte aufgeführten Werte, die wohl zuverlässiger sind als die direkt gemessenen.

Potentialmessungen in mit Schwefel nicht gesättigten Sulfidlösungen.

Weiterhin wurden nun auch die Potentiale von Platin- und Silberelektroden in Sulfidlösungen gemessen, die für Schwefel nicht gesättigt waren. Die Potentiale in diesen Lösungen zeigten zum Teil grofse Veränderlichkeit, und zwar um so mehr, je weniger über die Zusammensetzung Na_2S überschiefsender Schwefel vorhanden war. Die gröfste Veränderlichkeit zeigte dementsprechend die reine Monosulfidlösung Na_2S selbst. Es ist dies verständlich und zu vergleichen mit dem Verhalten der Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode in den „neutralen" Lösungen. Diese sind gerade so wenig für Wasserstoff- und Hydroxylionen definiert, wie die „reine" Monosulfidlösung für „freien" Schwefel. Die nicht vollständig auszuschliefsende Lufteinwirkung und jeder andere Einflufs ändert die Konzentration des „freien" Schwefels gerade an der Elektrodenoberfläche sehr beträchtlich. In der folgenden Übersicht sind in Spalte 2 und 3 die Potentiale zusammengestellt, welche Platin- und Silberelektroden in normalen Na_2S_x-Lösungen gegen die Normalelektrode zeigten:

	1	2	3	4	5	6	7
Nr.	x im Na_2S_x	π gemessen an Silber	Platin	Differenz $\pi_{Ag} - \pi_{Pt}$	Hydrolyse % in 0.1 norm.	1 norm.	k der Hydrol.
1	1.00	0.920	0.799	0.121	86.4	51.6	1.822
2	1.25	0.909	0.787	0.122	(82.0)	45.2	2.677
3	1.50	0.895	0.766	0.129	(76.5)	39.0	4.015
4	2.00	0.893	0.750	0.143	64.6	28.9	8.484
5	3.00	0.873	0.7305	0.1425	37.6	14.0	44.14
6	4.00	0.823	0.6773	0.1457	11.8	3.9	633.4
7	4.84	0.770	0.6000	0.1700	(6.5)	2.1	2213

Die in Spalte 4 eingetragenen Differenzen zwischen der Silber- und Platinelektrode sind nicht, wie bei den mit Schwefel gesättigten Lösungen, konstant, sie steigen jedoch in ziemlich regelmäfsiger Weise an.

Es soll nun der Versuch gemacht werden, aus den gemessenen Potentialen die Konzentration der Schwefelionen (S″) und des freien Schwefels (S) in den verschiedenen Lösungen zu berechnen.

Von der $^1/_{10}$-Normallösung des Natriummonosulfids ist bekannt,[1] dafs sie zu 86,4 % hydrolysiert ist. Ebenso ist die Hydrolyse für

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* 43, 70.

die $^1/_{10}$-n. Na_2S_2, $^1/_{10}$-n. Na_2S_3 und $^1/_{10}$-n. Na_2S_4 gemessen. Durch graphische Interpolation wurde auch die Hydrolyse für $^1/_{10}$-n. $Na_2S_{1.25}$, $^1/_{10}$-n. $Na_2S_{1.5}$ und $^1/_{10}$-n. $Na_2S_{4.84}$ ermittelt, was mit grofser Genauigkeit geschehen konnte, da die Kurve fast geradlinig verläuft. Die gemessenen und die interpolierten Zahlen, letztere eingeklammert, sind oben in Spalte 5 eingetragen. Die Hydrolyse verläuft nach der Gleichung:

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaSH + NaOH,$$

also ist

$$(Na_2S) = k(NaSH) \cdot (NaOH),$$

oder die Hydrolysenkonstante

$$k = \frac{(Na_2S)}{(NaSH) \cdot (NaOH)},$$

da die Konzentration des Wassers nahe konstant ist. Für die zu 86.4 % hydrolysierte 0.1-normale Lösung ist $(Na_2S) = 0.0136$ und $(NaSH) = (NaOH) = 0.0864$, also

$$k = \frac{0.0136}{0.0864^2} = 1.822.$$

Die Hydrolysen-Konstanten der anderen Lösungen sind in analoger Weise berechnet und in Spalte 7 unter k eingetragen worden. Diese Hydrolysenkonstanten gestatten nun, den Betrag der Hydrolyse auch für die normalen Lösungen zu berechnen. Nennen wir die Konzentration des hydrolysierten Anteiles der normalen Monosulfidlösung x, so ist die Konzentration des nicht hydrolysierten Anteiles $1 - x$, also

$$1 - x = 1.822\ x^2$$
$$x = 0.516,$$

d. h. in der normalen Lösung von Natriummonosulfid sind 51.6 % des Salzes hydrolysiert. Die für die anderen Lösungen analog berechneten Zahlen sind oben unter 6 eingetragen.

Die Normallösung des Monosulfids ist also etwa zur Hälfte hydrolysiert, demnach für nicht zersetztes Salz zirka 0.5 normal. Man kann schätzen, dafs dann die Lösung für das Schwefelion S'' etwa 0.3 normal ist. Auf Grund dieser der Wahrheit wohl genügend nahe kommenden Annahme läfst sich dann mit Hilfe der Potentiale der Silberelektroden berechnen, wie konzentriert die anderen Lösungen

für das Schwefelion S″ sind. Wie oben entwickelt wurde, ist die Differenz der Potentiale der Silberelektroden in zwei verschiedenen Sulfidlösungen

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.0295 \log [(S'')_1 : (S'')_2]$$

oder

$$\log (S'')_2 = \log (S'')_1 - \frac{\pi_1 - \pi_2}{0.0295}.$$

Für die Normallösung des Salzes $Na_2S_{1.25}$ ist demnach

$$\log (S'') = \log 0.3 - \frac{0.920 - 0.909}{0.0295}$$
$$= 0.1042 - 1$$
$$(S'') = 0.127.$$

Die für die anderen Lösungen analog berechneten Zahlen sind in nachstehender Übersicht zusammengestellt:

	1	2	3	4
Nr.	x in Na_2S_x	(S″)	P_S = (S)	P_S = (S)
1	1.00	0.300	0.022	0.022
2	1.25	0.127	0.024	0.028
3	1.50	0.043	0.041	0.041
4	2.00	0.036	0.122	0.118
5	3.00	0.0077	0.117	0.116
6	4.00	0.000 15	0.151	0.144
7	4.84	0.000 0025	1.000	1.000

Weiterhin lassen sich die relativen Konzentrationen des freien Schwefels in den verschiedenen Polysulfidlösungen berechnen. Das Potential der Silberelektrode ist

$$\pi_{Ag} = \frac{RT}{n} \ln \frac{P_{Ag}}{p_{Ag^\cdot}}$$
$$= 0.059 \lg P_{Ag} - 0.059 \lg (Ag^\cdot).$$

Da

$$(Ag^\cdot) = k : \sqrt{(S'')} \text{ oder}$$
$$\log (Ag^\cdot) = k - {}^1/_2 \log (S'') \text{ ist, so ist auch}$$
$$\pi_{Ag} = k + 0.0295 \log (S'').$$

Ferner ist

$$\pi_S = \frac{RT}{n} \ln \frac{P_S}{p_{S''}}$$

oder

$$\pi_S = -0.0295 \lg P_S + 0.0295 \lg (S'')$$

also

$$\pi_{Ag} - \pi_S = k + 0.0295 \lg P_S$$

oder

$$\lg P_S = \frac{\pi_{Ag} - \pi_S}{0.0295} - k.$$

Setzt man nun die Konzentration des freien Schwefels in der für Schwefel gesättigten Lösung $Na_2S_{4.84}$ gleich 1, so ergibt sich die Konstante k der letzten Gleichung

$$k = 0.1700 : 0.0295 = 5.762$$

also ist

$$\lg P_S = \frac{\pi_{Ag} - \pi_S}{0.0295} - 5.762.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für P_S oder (S) der verschiedenen Lösungen Na_2S_x sind in vorstehender Übersicht in Spalte 3 eingetragen worden.

Die relativen Konzentrationen des freien Schwefels (S) in den verschiedenen Lösungen lassen sich auch noch auf einem anderen Wege berechnen, nämlich aus dem Potential der Platinelektroden π_S und aus der Konzentration der Schwefelionen (S''), Es ist

$$\pi_{S_1} - \pi_{S_2} = -0.0295 \left(\lg \frac{P_{S_1}}{(S'')_1} - \lg \frac{P_{S_2}}{(S'')_2}\right)$$

$$\lg P_{S_1} = \frac{\pi_{S_1} - \pi_{S_2}}{0.0295} + \lg P_{S_2} + \lg (S'')_1 - \lg (S'')_2$$

Die nach dieser Gleichung berechneten relativen Werte für P_S sind in vorstehender Übersicht in Spalte 4 zusammengestellt worden. Wie man sieht, stimmen die beiden auf verschiedenen Wegen berechnten Zahlenreihen unter 3 und 4 recht befriedigend miteinander überein.

Diese Zahlenreihen sind für die Beurteilung der Beständigkeitsverhältnisse der Polysulfide recht lehrreich. Zunächst ist es auffallend, dafs schon die erste Lösung, die nach der Herstellung die Zusammensetzung Na_2S haben sollte, eine Konzentration des „freien" Schwefels zeigt, die zwei Prozent von derjenigen beträgt, welche in der mit Schwefel gesättigten Lösung vorhanden ist, und derjenigen sehr nahe kommt, welche die zweite Lösung aufweist. Und doch wurden letzterer pro Mol Monosulfid ein Viertel Atom Schwefel

ugesetzt, so dafs ihre Zusammensetzung $Na_2S_{1.25}$ ist. Die unerklär-
ich grofse Konzentration des freien Schwefels in der ersten Lösung
st wohl ohne Zweifel nur auf die unmittelbare Oberfläche der
Elektrode beschränkt und verdankt ihr Vorhandensein einer Neben-
eaktion an der Elektrodenoberfläche (Oxydation durch absorbierten
Luftsauerstoff). Ebenso dürfte die Schwefelkonzentration an der
Elektrode der vierten Lösung von der Zusammensetzung Na_2S_3 etwas
u grofs gefunden sein. Das interessanteste und wichtigste Resultat dieser
Zahlenreihen aber ist jedenfalls, dafs die Konzentration des freien
Schwefels nur sehr langsam ansteigt, bis die Lösung die Zusammen-
etzung Na_2S_4 aufweist, von wo an bei weiterem Schwefelzusatz die
Konzentration des freibleibenden Schwefels sehr viel schneller ansteigt.
Es ergibt sich also auch hier wieder in Übereinstimmung mit den
Resultaten der ersten Mitteilung (1), dafs der Schwefel bis zur Bildung
ler Verbindung Na_2S_4 sehr viel fester gebunden wird, als in den
noch komplexeren Molekeln.

Einflufs von Zusätzen auf das Potential der Schwefelelektrode.

Wie weiter oben gezeigt worden ist, ist das Potential der
Platinelektrode in einer Polysulfidlösung abhängig von der Konzen-
ration der Schwefelionen (S″) in der Lösung. Deshalb mufs das
Potential in entsprechendem Sinne von solchen Zusätzen beeinflufst
werden, welche ihrerseits die Konzentration der Schwefelionen be-
einflussen. Kalilauge z. B. vermehrt die Schwefelionen durch Zurück-
drängung der Hydrolyse, Natriumchlorid aber vermindert sie durch
Zurückdrängung der Ionisation. Messungen haben die erwarteten
Einflüsse der genannten Zusätze ergeben, wie folgende Zusammen-
stellung zeigt:

Nr.	Wert d. x in Na_2S_x	π der Platinelektrode ohne Zusatz	mit KOH	mit NaCl	Differenz	(S″) : (S″)$_1$ gef.	ber.
1	1.75	0.760	0.774	—	−0.014	0.119	0.074
2	2.50	0.748	0.763	—	−0.015	0.045	0.037
3	4.00	0.677	0.691	—	−0.014	0.00045	0.0015
4	4.84	0.6000	—	0.5958	+0.0042	0.0000018	0.0000019

Ist (S″) die Konzentration der Schwefelionen in der für Na_2S_x
normalen Lösung, (S″)$_1$ diese Konzentration in derselben Lösung,

[1] Vergl. besonders *Z. anorg. Chem.* **43**, 82 f.

die aber auch zugleich für Kaliumhydroxyd resp. Natriumchlorid normal ist, so ist die zu erwartende Potentialdifferenz

$$\pi = 0.0295 \log \frac{(S'')}{(S'')_1}.$$

Die Vorzeichen der gefundenen Differenzen sind die nach der Formel zu erwartenden, aber auch der Betrag kann mit einiger Annäherung berechnet werden. Weiter oben ist für normale Polysulfidlösungen der Grad der Hydrolyse in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt mitgeteilt worden. Bei graphischer Darstellung dieser Abhängigkeit erhält man eine regelmäfsig verlaufende, wenig gebogene Kurve, so dafs zwischen den bestimmten Zahlen liegende Werte leicht und sicher durch Interpolation erhalten werden können. In der folgenden Übersicht sind die Konzentrationen des Natriumhydroxyds (NaOH), der Schwefelionen (S″) und des Natriumsulfids (Na_2S) in den Normallösungen Na_2S_x eingetragen. (S″) ergab sich oben aus den Potentialmessungen, (Na_2S) aus der der Wahrheit wohl genügend nahe kommenden Annahme, dafs dieses Salz in der für Natrium normalen Lösung zu 60 % Schwefelionen bildend ionisiert ist.

Nr.	Wert des x in Na_2S_x	Konzentrationen in n.-Lösung (NaOH)	(S″)	(Na_2S)	(NaSH)	$(Na_2S)_1$ ber.
1	1.75	0.34	0.040	0.067	0.108	0.123
2	2.50	0.21	0.015	0.025	0.065	0.061
3	4.00	0.039	0.00015	0.00025	0.0035	0.0025
4	4.84	0.021	0.0000025	0.0000042		

Wie oben gefunden wurde, ist

$$(Na_2S) = 1.822\,(NaSH).(NaOH).$$

Setzt man obige Werte für (Na_2S) und (NaOH) ein, so folgt z. B. für die Lösung $Na_2S_{1.75}$

$$(NaSH) = 0.108.$$

Wird nun die Lösung noch pro Liter mit einem Mol Kaliumhydroxyd versetzt, so verschwindet durch Zurückdrängung der Hydrolyse x Mole NaSH und es geht die Gleichung.

$$0.067 = 1.822.0.108.0.34$$

über in

$$0{,}067 + x = 1.822.(0.108 - x).(1.34 - x),$$

oraus $x = 0.056$ folgt, so dafs durch Zusatz der Kalilauge (Na_2S) ›n 0.067 auf 0.123 steigt. Die analog berechneten Werte sind ›en unter $(Na_2S)_l$ eingetragen. Wird wieder angenommen, dafs [$a_2S)_l$ zu 60 % Ionen $(S'')_l$ bildet, so ergeben sich die Zahlen, die der vorletzten Zusammenstellung unter $(S'')_l$ eingetragen sind, ihrend die daneben stehende Spalte unter (S'') die Konzentrationen bt, welche direkt durch die Potentialmessung gefunden wurden. e beiden ersten Zahlen beider Reihen stimmen miteinander so t überein, als man es im Hinblicke auf die Unsicherheit der Grund- ;en nur irgend erwarten kann, bei den dritten Zahlen aber ist › Abweichung beträchtlich.

Was nun den Einflufs des Chlornatriumzusatzes zur normalen t Schwefel gesättigten Lösung betrifft, so läfst sich aus der Ab- ngigkeit der Leitfähigkeit des Natriummonosulfids von der Ver- nnung schätzen, dafs die Schwefelionenbildung auf 75 %, die nzentration (S'') also von 0.0000025 auf 0.0000019 zurückgeht. .s dem Potential berechnet sich in sehr guter Übereineinstimmung.)000018. Die Einflüsse, welche Kalilauge und Chlornatrium auf s Potential einer Platinelektrode in einer Polysulfidlösung aus- en, sind demnach qualitativ und quantitativ in Übereinstimmung t den Forderungen der Theorie.

Zusammenfassung.

Zum Schlufs sollen die Resultate vorstehender Arbeit hier noch ımal kurz zusammengefafst werden:

1. Der Auflösungsvorgang von Schwefel in Natriumsulfid kann rch Potentialmessung bis zur Sättigung messend verfolgt werden.

2. Zwischen dem Potential von Platinelektroden in mit Schwefel sättigten Natriumpolysulfidlösungen und der Verdünnung dieser sungen bestehen einfache Beziehungen, die durch die Nernstsche rmel ihren zutreffenden Ausdruck finden.

3. Dasselbe gilt für angreifbare Silberelektroden.

4. Es wurden die Potentiale von Platin- und Silberelektroden Natriumsulfidlösungen gemessen, in denen wachsende Mengen hwefel aufgelöst waren.

5. Für letztere Lösungen wurden aus den gemessenen Poten- len die Konzentrationen der Schwefelionen (S'') und des freien hwefels berechnet.

6. Hydrolyse und Ionenspaltung in diesen Lösungen wurden durch Zusatz von Kaliumhydroxyd und Chlornatrium zurückgedrängt. Aus den dann gemessenen Potentialen berechneten sich Konzentrationen für die Schwefelionen, die mit den durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes berechneten recht befriedigend übereinstimmten.

7. Die elektrischen Messungen haben in Übereinstimmung mit rein chemischen Resultaten ergeben, dafs der Schwefel in den Polysulfiden bis zur Bildung des Tetrasulfids Na_2S_4 ungleich fester gebunden ist, als der weiterhin aufgenommene.

Clausthal i/Harz, Februar 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1905.

Über die Chromate des Mangans.

Von

Max Gröger.

Obwohl die aus Manganosalzlösungen gefällten Chromate schon mehrfach Gegenstand der Untersuchungen waren, so mangelt doch noch eine genaue Kenntnis ihrer Zusammensetzung. Als Fällungsmittel fand bisher ausschliefslich Kaliumchromat Verwendung. Nach den bei der Darstellung der Chromate von Kupfer,[1] Zink und Kadmium[2] gemachten Erfahrungen gibt aber gerade das Chromat des Kaliums wegen seiner Neigung, Doppelsalze zu bilden, Niederschläge von komplizierterer Zusammensetzung als das des Natriums. Da somit der Ersatz des Kaliumchromats durch Natriumchromat bei der Fällung eine Vereinfachung der Vorgänge und hierdurch eine bessere Einsicht in die Natur der entstehenden Niederschläge erhoffen liefs, so wurde die im nachfolgenden beschriebene Arbeit unternommen.

1. Fällungen mit Natriumchromat.

Normale[3] Lösungen von reinem Manganochlorid und Natriumchromat wurden *a*) im Volumverhältnis 2 : 1 und *b*) im Volumverhältnis 1 : 2 kalt gemischt. In beiden Fällen entstand eine klare gelbbraune Flüssigkeit, die sich nach kurzer Zeit trübte und bald einen starken Niederschlag von dunkelbrauner Färbung abschied. Nach mehrtägigem Stehen mit der Mutterlauge wurden die Niederschläge abfiltriert, rasch mit kaltem Wasser eben chloridfrei ge-

---

[1] *Monatshefte f. Chemie* 24 (1903), 483.

[2] *Monatshefte f. Chemie* 25 (1904), 520.

[3] Hier und im folgenden ist „normal“ immer im Sinne der analytischen Chemie zu verstehen, also gleichbedeutend mit „äquivalentnormal“ moderner Bezeichnungsweise.

waschen, erst an der Luft, dann kurze Zeit im Wasserbadtrockenschrank getrocknet. Die Analyse ergab:

	Prozente			Atomverhältnis		
	Mn	Cr	w. O[1]	Mn :	Cr :	w. O[1]
für *a*	28.96	17.89	8.37	1	0.652	0.994
„ *b*	31.77	16.78	8.24	1	0.557	0.892.

Beide Niederschläge waren frei von Natrium.

Eine Vierfachnormallösung von Natriumchromat gab mit dem gleichen Volum Einfachnormalmanganochloridlösung einen Niederschlag *c*) von demselben Aussehen. Nach einigen Tagen wurde er von der Mutterlauge durch Filtration getrennt ohne Auswaschen auf porösen Ton gestrichen und bei Zimmertemperatur an der Luft trocknen gelassen. Seine Analyse ergab:

	Prozente	Atome
Mn	21.68	1
Cr	19.38	0.943
w. O[1]	9.06	1.436
Na	5.87	0.645
Cl	0.97	0.069.

In der rein orangegelben, fast manganfreien Mutterlauge vom Niederschlag waren auf 0.069 At. Cl 0.257 At. Na und 0.105 At. Cr enthalten, somit ergibt sich für den Niederschlag nach Abzug der anhaftenden Mutterlauge das Atomverhältnis:

$$\text{Mn} : \text{Cr} : \text{Na} = 1 : 0.838 : 0.388.$$

Durch Auswaschen mit kaltem Wasser ist der Niederschlag leicht frei von Natrium zu erhalten, es ist daher wahrscheinlich, dafs dieses nicht chemisch gebunden, sondern als Chromat vom Niederschlag adsorbiert ist. Unter dieser Annahme ergibt sich für den Niederschlag *c* das Atomverhältnis:

$$\text{Mn} : \text{Cr} : \text{w. O} = 1 : 0.644 : 0.952.$$

Nun wurden gleiche Volume der Normallösungen von Manganochlorid und Natriumchromat gemischt und auf kochendem Wasser-

---

[1] Unter „w. O" ist der wirksame Sauerstoff zu verstehen, der bei der Bunsenschen Chlordestillationsmethode eine äquivalente Menge Jod zur Ausscheidung bringt.

bade andauernd erhitzt. Es entstand ein schwarzer Niederschlag, in viel gröfserer Menge als bei kalter Fällung. Ein Teil *d*) des Niederschlages wurde auf gehärtetem Filter vor der Saugpumpe abfiltriert und durch Aufstreichen auf poröse Tonplatten von der anhaftenden Mutterlauge möglichst befreit. Der gröfsere Teil wurde in einem Kolben aus Jenaerglas wiederholt mit heifsem Wasser ausgezogen. Als auch in einer gröfseren Menge des filtrierten und eingedampften Auszuges kein Natrium mehr nachweisbar war, wurde wieder ein Teil *e*) des Niederschlages abgesondert, der Rest *f*) aber tagelang durch Dekantation mit heifsem Wasser ausgewaschen in der Erwartung, völlig chromatfreie, farblose Waschwässer zu erlangen, welche aber nicht in Erfüllung ging, da auch die letzten Waschwässer immer noch, zwar sehr schwach, aber deutlich gelb gefärbt waren. Bei der Analyse der lufttrockenen Niederschläge wurde gefunden:

	Prozente					Atomverhältnis		
	Mn	Cr	w. O	Na	Cl	Mn	: Cr	: w. O
für *d*	24.35	18.42	8.48	2.63	1.99	1	0.661	0.990
„ *e*	29.01	12.93	7.95			1	0.471	0.942
„ *f*	34.19	16.39	7.95			1	0.506	0.779.

(Bei der Berechnung des Atomverhältnisses für d ist das im Niederschlag gefundene Cl als NaCl, der Rest des Na als $Na_2Cr_2O_7$ in Abzug gebracht.)

Das nach der Abtrennung von *e* bei oben beschriebener Behandlung zunächst erhaltene Dekantat wurde untersucht. Es war eine blafsgelbe Flüssigkeit, die

in 1 l 10.12 mg Mn
15.89 mg Cr
7.32 mg w. O

enthielt, dem Atomverhältnis:

$$Mn : Cr : w. O = 1 : 1.657 : 2.486$$

entsprechend. Die Menge des wirksamen Sauerstoffs entspricht genau derjenigen, welche unter der Annahme, dafs das gesamte Chrom in der Lösung als CrO_3 zugegen ist, sich berechnet. Es geht somit bei der Behandlung des Niederschlages mit heifsem Wasser eine kleine Menge Manganochromat und Chromsäure in Lösung.

Schliefslich wurde noch Niederschlag *e* mit halbprozentiger Natronlauge ausgekocht. In jedem Aufgufs war eine Menge Natriumhydroxyd enthalten, die hingereicht hätte, das gesamte Chrom als Natriumchromat in Lösung zu bringen, es ging zwar mehr als bei der Behandlung mit Wasser, aber stets nur ein kleiner Teil davon in Lösung. Nach dem Abgiefsen des zehnten Auszuges, der noch stark gelb gefärbt war, wurde der verbliebene Niederschlag *g*) mit kochendem Wasser natronfrei gewaschen und an der Luft trocknen gelassen. Die Analyse gab:

	Prozente			Atomverhältnis		
	Mn	Cr	w. O	Mn :	Cr :	w. O
für *g*)	39.48	12.45	8.05	1	0.333	0.701.

Alle Niederschläge waren wasserhaltig. Im Wasserbadtrockenschrank gaben sie anfangs rasch, dann immer langsamer und langsamer Wasser ab, Gewichtskonstanz wurde auch nach langem Trocknen nicht erreicht. So enthielt z. B. Niederschlag *a* lufttrocken 31.8 %, nach zwölfstündigem Trocknen bei 100° immer noch 14.1 % Wasser. Beim Glühen gaben sie nicht allein Wasser, sondern auch einen Teil des wirksamen Sauerstoffs ab. Bei schwachem Glühen blieb ein dunkelbrauner, nach dem Glühen über der Gebläseflamme ein viel heller gefärbter, rötlichbrauner Rückstand, der von konzentrierter Salzsäure nur wenig angegriffen wurde.

Unter dem Mikroskop hatten alle Niederschläge das gleiche Aussehen, auch die geglühten. Sie bestanden aus sehr kleinen eckigen losen, oder zu gröfseren Gruppen aneinander gereihten nahezu gleichgrofsen Körnchen von braunschwarzer Farbe.

Sind nun diese Niederschläge als Manganochromate zu betrachten?

Schon ihre braunschwarze Färbung läfst dies unwahrscheinlich erscheinen, noch mehr aber ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure. Chromtrioxyd und Manganosulfat in einem dem Gehalt der Niederschläge an Chrom und Mangan entsprechenden Mengenverhältnis gemischt, geben mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure eine ganz klare rein orange gefärbte Lösung; somit müfsten die Niederschläge falls sie aus basischen Manganochromaten bestünden, in verdünnter Schwefelsäure sich klar lösen. Indessen färbt sich die Säure in Berührung mit den Niederschlägen anfangs nur ganz blafsgelb und wird erst nach und nach dunkler bräunlichorange.

Gleichzeitig scheidet sich ein dunkelbrauner flockiger aus höheren Manganoxyden bestehender Niederschlag aus. Der Vorgang macht den Eindruck, als ob die Niederschläge Chromsäure ursprünglich gar nicht enthielten, sondern durch den Lösungsvorgang selbst erst Chromsäurebildung stattfände. Aus der Abscheidung unlöslicher höherer Manganoxyde geht unzweifelhaft hervor, dafs die Niederschläge das Mangan nicht als Oxydul, sondern in einer höheren Oxydationsstufe enthalten.

Vergleicht man die direkt bestimmten Gehalte A an wirksamen Sauerstoff mit jenen B, die sich unter der Annahme berechnen, dafs in den Niederschlägen das Mangan als Oxydul und das gesamte Chrom als Chromsäure enthalten ist, nämlich:

	A	B	$A:B$
für *a*	8.37	8.24	1.01
„ *b*	8.24	7.73	1.07
„ *c*	9.06	8.93	1.01
„ *d*	8.48	8.48	1.00
„ *e*	7.95	5.96	1.33
„ *f*	7.75	7.55	1.03
„ *g*	8.05	5.74	1.40,

so zeigt sich, dafs man die Niederschläge *a*, *c* und *d*, abgesehen von ihrem sonstigen Verhalten wohl als basische Manganochromate auffassen könnte, dafs aber bei dem aus überschüssiger verdünnter Natriumchromatlösung gefällten Niederschlag *b* und bei den mit heifsem Wasser ausgelaugten Niederschlägen *e* und *f* und noch mehr bei dem mit Natronlauge behandelten Niederschlag *g* der Gehalt an wirksamen Sauerstoff weit gröfser ist als dem Chromsäuregehalt entspricht, dafs also das Mangan unmöglich nur als Oxydul darin enthalten sein kann.

Demnach ergibt sich für die Vorgänge bei der Fällung von Manganochlorid mit Natriumchromat folgende Erklärung als wahrscheinlich:

Das nach der Gleichung:

$$MnCl_2 + Na_2CrO_4 = 2NaCl + MnCrO_4$$

primär gebildete, lösliche, normale Manganochromat erleidet, dadurch, dafs das Chromtrioxyd darin auf das Manganooxyd oxydierend wirkt, eine mit der Zeit, der Konzentration der Lösung und der Tempe-

ratur zunehmende teilweise Umlagerung, bei welcher ein unlösliches Chromimanganit als braunschwarzer Niederschlag zur Ausscheidung gelangt, während gleichzeitig Chromsäure abgespalten wird. Nach dem für die Niederschläge *a*, *c* und *d* gefundenen Atomverhältnis zwischen Mangan, Chrom und wirksamen Sauerstoff kann die Zusammensetzung dieser Verbindung, abgesehen von ihrem sehr veränderlichen Wassergehalte, durch die Formel:

$$Cr_2O_3.3MnO_2 \text{ oder } Cr_2(MnO_3)_3$$

ausgedrückt werden. Die Verbindung ist demnach das normale Chromisalz der manganigen Säure H_2MnO_3 und mit dem basischen Manganochromat $3MnO.2CrO_3$ isomer. Der Fällungsvorgang ist durch die Gleichung:

$$3MnCrO_4 = Cr_2(MnO_3)_3 + CrO_3$$

darstellbar.

Die Einwirkung des Wassers auf die Niederschläge ist so zu erklären, dafs eine sehr langsam verlaufende Rückoxydation des Chromioxyds durch den wirksamen Sauerstoff des Mangandioxyds statthat, welche zur Bildung freier Chromsäure, bezw. löslichen Manganochromats führt. Es mufs hierdurch im Atomverhältnis Mn : Cr : w. O die Menge des wirksamen Sauerstoffs und noch mehr diejenige des Chroms abnehmen, wie es die oben beschriebenen Versuche auch wirklich ergeben. Die mit viel Wasser ausgelaugten Niederschläge bestehen hiernach aus Gemengen von Chromi- und Manganomanganiten.

Eine relativ viel stärkere Abnahme der Menge des Chroms in diesem Verhältnis mufs bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Niederschläge eintreten, da hierbei nicht so wie bei der Einwirkung des Wassers, freie Chromsäure, welche einen Teil des gleichzeitig gebildeten Manganoxyduls in Lösung bringt, sondern Natriumchromat gebildet wird. Ebenso mufs ein Überschufs verdünnter Natriumchromatlösung wirken. Ein Vergleich der Zusammensetzung der Niederschläge *f* und *g*, sowie *a* und *b* zeigt, dafs dies in der Tat der Fall ist.

Auch die Chromsäurebildung durch verdünnte Schwefelsäure ist nach diesen Darlegungen leicht verständlich. Chromimanganit wird durch die Säure langsam zersetzt, Chromisulfat geht in Lösung, wird aber durch das gleichzeitig ausgeschiedene Mangandioxyd teilweise zu Chromsäure oxydiert. Wäre die Oxydation vollständig,

ıo müſsten die Niederschläge *a*, *c* und *d*, deren Zusammensetzung ler Formel $Cr_2Mn_3O_9$ gerade entspricht, in überschüſsiger Säure ıich vollständig auflösen:

$$Cr_2Mn_3O_9 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3MnO_2 + 3H_2O$$

ınd $$Cr_2(SO_4)_3 + 3MnO_2 = 2CrO_3 + 3MnSO_4.$$

Daſs dies nicht der Fall ist, sondern nur ein Teil des Mangans n Lösung, ein anderer in den sich ausscheidenden braunen Niederıchlag übergeht, erklärt sich dadurch, daſs die schwefelsaure Lösung ıur einen Teil des Chroms als Chromsäure, den anderen als Chromiıulfat enthält. Der Nachweis des Chromisulfats in der schwefelıauren Lösung aller Niederschläge konnte leicht erbracht werden lurch Ausfällen der Chromsäure und Schwefelsäure mit überıchüssigem Bleiacetat. Nach dem Absetzen des Niederschlages von Bleichromat und -sulfat zeigten alle Lösungen die charakteristisch riolette Färbung des Chromiacetats.

Nach der so gewonnenen Einsicht in die Natur der durch Natriumchromat aus Manganochlorid gefällten Niederschläge schien ɜs nicht überflüssig, trotz der Arbeiten früherer Forscher über den ɡleichen Gegenstand, auch

2. Fällungen mit Kaliumchromat

rorzunehmen.

In eine Vierfachnormallösung von Kaliumchromat wurde aus ɜiner Bürette unter Umschwenken ein gleiches Volum Einfachnormallösung von Manganochlorid zutropfen gelassen. Der Niederschlag, den die ersten Tropfen erzeugten, löste sich beim Umschwenken wieder auf, bald aber entstand eine bleibende braunschwarze flockige Fällung, die bei vermehrtem Zusatz von Manganochlorid rot und kristallinisch ward. Als die ganze Menge der Manganlösung zugeflossen war, wurde der Niederschlag unter dem Mikroskop geprüft. Er erschien homogen und bestand aus durchsichtigen rotbraunen prismatischen Kristallen. Auch nach längerer Berührung mit der Mutterlauge blieb das mikroskopische Bild des Niederschlages unverändert. Er wurde abfiltriert, ohne ihn auszuwaschen, durch Aufstreichen auf porösen Ton von der Mutterlauge möglichst befreit ınd bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen. Der lufttrockene Niederschlag war dunkelziegelrot und erlitt beim Austrocknen im Wasserbadtrockenschrank keinen Gewichtsverlust. Die Analyse ergab:

	Prozente	Molekularverhältnis
MnO	17.01	1
K_2O	24.18	1.070
CrO_3	49.34	2.057
KCl	0.86	0.048
H_2O	8.74	2.024.

In der reingelben manganfreien vom Niederschlag abgesaugten Mutterlauge waren auf 0.048 Mol. KCl 0.050 Mol. K_2O und 0.049 Mol. CrO_3 enthalten, somit ergibt sich für den von Mutterlauge freien Niederschlag das Molekularverhältnis:

$$MnO : K_2O : CrO_3 : H_2O = 1 : 1.020 : 2.008 : 2.024,$$

welches einem normalen Kaliummanganochromat von der Formel $K_2CrO_4.MnCrO_4.2H_2O$ entspricht.

Diese Verbindung erhielten schon Breinl und Klaudy,[1] zwar nehmen sie darin nur eine Molekel Kristallwasser an, haben aber den Wassergehalt nicht direkt bestimmt, sondern aus der Zusammensetzung des durch Auswaschen mit einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung von der Mutterlauge befreiten Niederschlages, der getrocknet 35.41 % SO_3 als Kaliumsulfat enthielt, abgeleitet.

Durch Wasser wird das Salz unter Abscheidung brauner Niederschläge zersetzt. Als ein Manganosalz kennzeichnet es sich dadurch, dafs es mit verdünnter Schwefelsäure eine ganz klare orangerote Lösung gibt, ohne einen Niederschlag auszuscheiden.

Die aus einem Überschufs verdünnterer Kaliumchromatlösung kalt gefällten braunen Niederschläge sind nicht einheitlich, wie die mikroskopische Prüfung erweist. Sie enthalten neben rotbraunen, teils durchsichtigen, teils trüben, prismatischen Kriställchen (ohne Zweifel des eben erwähnten Doppelsalzes) undurchsichtige Klümpchen und Körner. Ihre Zusammensetzung wechselt mit dem Mengenverhältnis und der Verdünnung der angewandten Lösungen.

Ein Niederschlag aus den im Verhältnis 2 : 1 angewandten Normallösungen von Chromat und Manganosalz, mit wenig kaltem Wasser rasch eben chloridfrei gewaschen, dann getrocknet, gab bei der Analyse:

Prozente				Atomverhältnis			
Mn	K	Cr	w. O	Mn :	K :	Cr :	w. O
19.67	12.00	25.75	12.13	1	0.858	1.382	2.120

[1] Mitteilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien (1887), S. 55.

Denkt man sich Kalium als normales Chromat im Niederschlag, so bleibt für den Rest das Atomverhältnis:

$$Mn : Cr : w. O = 1 : 0.953 : 1. 476,$$

in welchem die Menge des wirksamen Sauerstoffs wieder ein wenig gröfser ist, als sich unter der Annahme berechnet, dafs das gesamte Mangan als Oxydul und das Chrom als Chromsäure im Niederschlag zugegen ist.

Die schwarzen Niederschläge, welche in der Kochhitze aus Manganochlorid durch einen mehr oder weniger grofsen Überschufs von Kaliumchromat gefällt werden, sollen nach den Untersuchungen von Breinl und Klaudy (a. a. O.) unbeeinflufst durch die Mengenverhältnisse der Fällungsmittel eine konstante, der Formel $15 MnO . 8 CrO_3 . x H_2O$ entsprechende Zusammensetzung besitzen. Eine Nachprüfung dieser Angaben zeigte, dafs in der Tat für diese Niederschläge sehr annähernd das Atomverhältnis Mn : Cr = 1 : 0.533, wie es die Formel erfordert, gefunden wird. (B. und K. fanden 1 : 0.541 bis 1 : 0526.) Allein schon Breinl und Klaudy führen an, dafs die Verbindung sich nicht ganz auswaschen läfst, indem auch nach noch so lange fortgesetztem Waschen immer noch, wenn auch nur in sehr geringer Menge, ein saures Manganchromat in Lösung geht. Daraus folgt aber unmittelbar, dafs das Verhältnis von Mangan und Chrom im Niederschlag von der Dauer des Auswaschens abhängig sein mufs.

Gegen die Auffassung dieser Niederschläge als basische Manganochromate spricht wieder der Umstand, dafs sie in verdünnter Schwefelsäure nicht klar löslich sind, sondern einen dunkelbraunen flockigen Niederschlag ausscheiden. Endler[1] hält sie für Gemenge von Manganioxyd und Chromioxyd. Ihr Gehalt an wirksamem Sauerstoff ist aber viel gröfser als dieser Annahme entspricht. Auch Breinl und Klaudy neigten ursprünglich zu der Ansicht, dafs sie das Chrom als Cr_2O_3 enthalten, kamen von dieser aber merkwürdigerweise darum ab, weil sie beobachteten, dafs ein Gemisch von gefälltem Mangandioxyd und Chromihydroxyd bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien, ja sogar schon beim Kochen mit Wasser Chromsäure liefert, obwohl gerade dieses Verhalten dafür spricht, dafs beim Auswaschen der Niederschläge Chromsäure erst gebildet

[1] Lauber, Handbuch des Zeugdrucks, Bd. I, S. 144.

wird, während in der festen Phase das Chrom als Chromioxyd vorhanden ist.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daſs die durch Fällung in der Kochhitze erhaltenen schwarzen Niederschläge nichts anderes sind als ein durch die Einwirkung des Waschwassers, bezw. des zu Beginn des Auswaschens in diesem enthaltenen Kaliumchromats, wie oben beschrieben, mehr oder weniger zersetztes Chromimanganit $Cr_2O_3.3MnO_2$.

Um auch über die Zusammensetzung der aus einem Überschuſs von Manganochlorid durch Kaliumchromat gefällten Niederschläge, über welche Analysen bis jetzt nicht vorliegen, Aufschluſs zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt.

Normallösungen von Manganochlorid und Kaliumchromat im Becherglas im Volumverhältnis 2 : 1 kalt gemischt, gaben eine klare bräunlichgelbe Flüssigkeit, die sich rasch unter Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages trübte, welcher zum Teil fest an der Glaswand haften blieb. Die nach einigen Tagen vorgenommene mikroskopische Prüfung lieſs erkennen, daſs der Niederschlag vorwiegend aus schwarzen, ziemlich groſsen kugeligen Aggregaten bestand, denen eine geringere Menge sehr kleiner, loser, schwarzbrauner Körnchen beigemengt war.

Ein Teil *a*) des Niederschlages wurde abfiltriert und ohne Auswaschen durch porösen Ton von der Mutterlauge möglichst befreit, ein anderer Teil *b*) auf dem Filter durch kaltes Wasser eben chloridfrei gewaschen, ein dritter Teil *c*) mit heiſsem Wasser solange durch Dekantation ausgewaschen, bis das Waschwasser auch bei längerer Digestion mit dem Niederschlage nur mehr ganz blaſsgelb sich färbte. Getrocknet bildeten diese Niederschläge ein sandiges Pulver von fast schwarzer Farbe. Zerrieben erschien *a* und *b* dunkelbraun, *c* mehr graubraun.

Vierfachnormallösungen im selben Volumverhältnis gemischt gaben sofort einen dunkelbraunen Niederschlag *d*), der nach einigen Tagen körnig geworden, eine fast schwarze Färbung hatte. Unter dem Mikroskop zeigte er mehr oder weniger rundliche Körner und Haufen solcher, hie und da ein rotbraunes prismatisches Kriställchen. war also nicht einheitlich. Er wurde trotzdem abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser rasch chloridfrei gewaschen und nach dem Trocknen analysiert. Die Analyse ergab:

	Prozente				Atomverhältnis			
	Mn	K	Cr	w. O	Mn	: K	: Cr	: w. O
für *a*	23.45	9.98	25.03	11.55	1	0.598	1.127	1.694
„ *b*	23.80	9.88	25.22	11.64	1	0.584	1.119	1.681
„ *c*	33.11	—	17.47	8.26	1	0	0.557	0.857
„ *d*	21.53	11.28	26.66	12.30	1	0.734	1.304	1.964.

Man sieht hieraus, dafs rasches Auswaschen mit kaltem Wasser die Niederschläge nur wenig verändert, dafs ihre Zusammensetzung aber von der Konzentration der Lösungen abhängig ist. Trotz des grofsen Überschusses von Manganochlorid, der bei der Fällung angewandt wurde, sind die kaltgefällten Niederschläge reich an Kalium, erst durch lang andauernde Behandlung mit kochendem Wasser wird dieses daraus völlig entfernt.

Der Gehalt an wirksamen Sauerstoff in den Niederschlägen entspricht der Annahme, dafs sie basische Manganochromate sind, nur bei dem mit kochendem Wasser behandelten Niederschlag *c* ist er etwas gröfser. Dessen ungeachtet mufs diese Annahme wegen der Ausscheidung höherer Manganoxyde bei der Behandlung der Niederschläge mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure fallen gelassen werden, es kann, wenn überhaupt, nur ein Teil des Mangans als Monoxyd darin enthalten sein.

Welche Kaliumverbindung diese Niederschläge enthalten, läfst sich wegen der ihnen mangelnden Einheitlichkeit nicht erkennen, nach dem mikroskopischen Bilde und der schwarzen Farbe zu urteilen, jedenfalls aber eine andere als das bei Anwendung von Chromatüberschufs erhaltene braunrote Doppelchromat $K_2Mn(CrO_4)_2.2H_2O$. Die Existenz eines normalen Doppelchromats $K_2CrO_4.2MnCrO_4.4H_2O$, welches HENSGEN[1] darinnen annimmt, erscheint nach vergeblichen Versuchen diese Verbindung darzustellen sehr zweifelhaft.

Im Glührückstand der Niederschläge ist die gesamte Menge des Kaliums als Mono- und Bichromat enthalten und kann durch Wasser daraus vollständig ausgezogen werden.

Der durch Auslaugen mit kochendem Wasser erhaltene kaliumfreie Niederschlag *c* entspricht nach Zusammensetzung und Eigenschaften ganz dem bei der Fällung von Manganochlorid mit überschüssigem Natriumchromat in normaler Lösung gewonnenen Niederschlag *b*, ist also ein durch das Alkalichromat im Waschwasser, wie oben beschrieben, teilweise zersetztes Chromimanganit.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* Ref. **19** (1886), 8.

3. Fällungen mit Ammoniumchromat.

In eine kaltgesättigte (nicht ganz vierfachnormale) Lösung von Ammoniumchromat wurde ein gleiches Volum der Normallösung von Manganochlorid unter Umschwenken eingetropft. Es entstand sofort ein kristallinischer schokoladebrauner Niederschlag. Bei mikroskopischer Prüfung zeigte sich, daſs er aus ziemlich groſsen, aber nicht sehr regelmäſsig entwickelten und durch dunkelbraune Ausscheidungen getrübten prismatischen oder nadeligen Kristallen bestand. Nach längerem Verweilen unter der Mutterlauge wurde der Niederschlag auf gehärtetem Filter abgesaugt, ohne Auswaschen auf porösen Ton gestrichen und bei Zimmertemperatur an der Luft trocknen gelassen. Die Analyse ergab:

	Prozente	Atomverhältnis
Mn	21.33	1
NH_4	7.82	1.116
Cr	27.18	1.347
w. O	12.62	2.034
Cl	0.73	0.053.

In der vom Niederschlag abgesaugten, fast manganfreien Mutterlauge war das Atomverhältnis Cl : NH_4 : Cr = 0.053 : 0.183 : 0.070, für den von Mutterlauge freien Niederschlag berechnet sich daher das Atomverhältnis Mn : NH_4 : Cr = 1 : 0.933 : 1.277, welches, wie nach der dem Niederschlag mangelnden Einheitlichkeit zu erwarten war, keiner einfachen Formel entspricht. Vermutlich sind die Kristalle im Niederschlag ein dem Kaliummanganochromat analoges Ammoniummanganochromat und schlieſsen Chromimanganit, das durch Umlagerung entstanden, als trübenden Bestandteil ein.

Einfachnormallösungen von Manganochlorid und Ammoniumchromat *a*) im Volumverhältnis 1 : 2, *b*) im Volumverhältnis 2 : 1 gemischt, gaben eine klare, rotbraune Lösung, aus der sich allmählich ein braunschwarzer Niederschlag ausschied. Die einige Tage nach der Fällung vorgenommene mikroskopische Prüfung lieſs erkennen, daſs *a* nicht einheitlich war, da neben ziemlich groſsen kugeligen Aggregaten eine groſse Zahl kleiner eckiger Körnchen, beide von schwarzer Farbe, erkennbar waren, *b* hingegen enthielt nur letztere.

Die Niederschläge wurden abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser chloridfrei gewaschen und im Wasserbadtrockenschrank getrocknet. Die Analyse ergab:

	Prozente				Atomverhältnis			
	Mn	NH_4	Cr	w. O	Mn :	NH_4 :	Cr :	w. O
für *a*	24.02	4.92	25.80	12.05	1	0.644	1.134	1.725
„ *b*	23.58	3.68	23.70	11.31	1	0.476	1.061	1.649.

Beide Niederschläge enthalten Ammonium, auch der aus einem grofsen Überschufs von Manganochlorid gefällte.

Vergleicht man wieder die direkt bestimmten Gehalte *A* an wirksamen Sauerstoff mit den unter der Voraussetzung, dafs diese ammoniumhaltigen Niederschläge das Mangan als Oxydul, das Chrom als Trioxyd enthalten, berechneten *B*:

A	*B*	*A* : *B*
12.62	12.52	1.01
12.05	11.89	1.01
11.31	10.92	1.04,

so erscheint die Annahme, dafs sie basische Ammoniummanganochromate sind, zulässig, allein ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure spricht wieder dagegen, sie sind darin nur teilweise unter Ausscheidung höherer Manganoxyde löslich. Die Lösung enthält abermals einen Teil des Chroms als Chromisulfat.

Als ein Gemisch gleicher Volume zehntelnormaler Lösungen von Manganochlorid und Ammoniumchromat eine Woche lang gestanden hatte, war die Gefäfswand mit einer dünnen braunen Haut bedeckt, auf welcher zahlreiche schwarze Körner aufsafsen. Unter dem Mikroskop zeigten diese schon bei schwacher Vergröfserung im auffallenden Lichte scharf begrenzte, metallisch glänzende, spiegelnde Kristallflächen von graphitschwarzer Farbe, im durchfallenden Lichte erschienen sie völlig undurchsichtig. Die an der Luft trocken gewordenen Körner liefsen die Kristallflächen schon mit freiem Auge erkennen. Für eine quantitative Analyse war die Menge der Kriställchen nicht ausreichend. In verdünnter Schwefelsäure waren sie wieder nur teilweise löslich unter Ausscheidung eines braunen, flockigen Niederschlages.

Vergleicht man das Verhalten der drei verschiedenen Alkalichromate, die in Verwendung kamen, so mufs bei ihrer Einwirkung auf Manganochlorid in allen Fällen zunächst die Bildung von löslichem, normalem Manganochromat angenommen werden, aus welchem durch Umlagerung unter gleichzeitiger Chromsäureabspaltung un-

lösliches Chromimanganit entsteht. Die Gröfse des Umsatzes nimmt mit der Zeit, der Konzentration der Lösungen und der Temperatur zu. Kaliumchromat in grofsem Überschufs und sehr konzentrierter Lösung verhindert durch die Bildung des unlöslichen Doppelsalzes $K_2Mn(CrO_4)_2.2H_2O$ den Umsatz vollständig, Ammoniumchromat nur teilweise, Natriumchromat gar nicht.

Die Ursache der Chromsäureabspaltung ist darin zu suchen, dafs normales Manganochromat nur in Lösung und bei gleichzeitiger Gegenwart freier Chromsäure besteht.

Eine Normallösung von Chromtrioxyd mit überschüssigem Manganokarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung bei Zimmertemperatur geschüttelt, gab eine rote Lösung, welche Mangan und Chrom nahezu in den dem Manganobichromat $MnCr_2O_7$ entsprechenden Mengen enthielt. Beim Verdampfen blieb ein braunschwarzer Rückstand, der mit soviel Wasser übergossen, dafs das ursprüngliche Volum der Lösung wieder erreicht wurde, nicht mehr vollständig in Lösung ging. Bei jedesmaligem neuerlichen Eindampfen der vom Ungelösten abfiltrierten Lösung wiederholte sich der Vorgang, stets blieb beim Übergiefsen des Rückstandes mit Wasser ein braunschwarzer Niederschlag ungelöst. Der bei der Auflösung des ersten Eindampfrückstands ungelöst gebliebene Niederschlag, abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen, hinterliefs beim Trocknen an der Luft ein schwarzbraunes sehr lockeres Pulver. Dessen Analyse ergab:

	Prozente	Atomverhältnis
Mn	30.05	1
Cr	10.64	0.375
w. O	11.11	1.271.

Die Menge des wirksamen Sauerstoffs in diesem Niederschlag ist weit gröfser als in einer dem Chromgehalt entsprechenden Menge Chromtrioxyd oder dem Mangangehalt entsprechenden Menge Mangandioxyd. Er mufs demnach sowohl Chrom, als auch Mangan in einer Oxydationsstufe enthalten, die wirksamen Sauerstoff abgeben kann, besteht somit wahrscheinlich aus einem Gemenge von Mangandioxyd und unlöslichem Chromichromat, für welches sich aus der Analyse das Molekularverhältnis:

$$MnO_2 : Cr_2O_3 : CrO_3 = 1 : 0.097 : 0.181$$

berechnet. Nimmt man an, dafs auch unter diesen Versuchsbedingungen zunächst das Chromimanganit $3MnO_2 . Cr_2O_3$ gebildet wird, so kann die Entstehung eines solchen Gemenges durch die Einwirkung freier Chromsäure auf dieses erklärt werden. Es mufs dann die vom Niederschlag getrennte Lösung einen Teil des Chroms als lösliches Chromichromat enthalten, was, wie man durch Fällung mit Bleizuckerlösung nachweisen kann, auch wirklich der Fall ist.

Beim Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser, mag man dieses auch noch so lange fortsetzen, erhält man stets gelbliche Waschwässer, die kleine Mengen Chromsäure und Manganochromat enthalten. Es erklärt sich dies wieder durch eine vom Mangandioxyd bewirkte Rückoxydation des Chromioxyds.

Die Natur der kristallinischen schwarzen Niederschläge, welche durch Kalium- und Ammoniumchromat aus überschüssiger Manganosalzlösung gefällt werden, bedarf noch der Aufklärung. Voraussichtlich dürfte diese eine bereits in Angriff genommene Untersuchung bringen, welche das Verhalten der Alkalichromate gegen die Salze anderer Metalle, die ebenso wie Mangan in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten, zum Gegenstande hat.

Bei der Ausführung oben gegebener Beleganalysen wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Zur Trennung von Mangan und Chrom wurden die feinzerriebenen Präparate mit wasserfreiem Natriumkarbonat in einer Platinschale über der Gebläseflamme geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit heifsem Wasser digeriert, das in Lösung gegangene Natriummanganat durch Alkokol reduziert, die reingelbe Natriumchromatlösung von dem ausgeschiedenen manganhaltigen Niederschlage durch Filtration getrennt und darinnen Chromsäure jodometrisch bestimmt. Der natronhaltige Mangandioxydniederschlag auf dem Filter wurde in verdünnter schwefeliger Säure gelöst, die Lösung in die Platinschale fliefsen gelassen, um auch die geringe Menge Niederschlag, welche an der Schalenwand festhaftete, in Lösung zu bringen und unter Zusatz eines kleinen Überschusses verdünnter Schwefelsäure zur Trockene verdampft. In der wässerigen Lösung des Trockenrückstandes wurde nach Absättigung der Schwefelsäure mit alkalifreiem Zinkhydroxyd das Mangan nach der Volhardschen Methode durch Titration mit einer auf reines Manganosulfat gestellten Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Zur Bestimmung von Kalium oder Natrium wurden die Substanzen durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure gelöst, aus der mit Wasser verdünnten Lösung Chrom und Mangan durch Schwefelammonium ausgefällt und das Filtrat vom Niederschlag zur Trockene verdampft. Die zurückgebliebenen Chloride wurden in bekannter Art in die wasserfreien Sulfate übergeführt und als solche gewogen.

Zur Ammoniumbestimmung wurde die Lösung der Niederschläge in schwefeliger Säure mit Kalilauge gekocht und das entweichende Ammoniak in einem Überschuſs titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

Die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs geschah nach der Bunsenschen Chlordestillationsmethode.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1905.



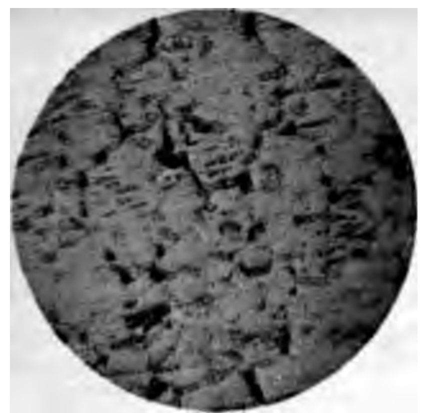


Fig. 1.
95% Sb. + 5% Bi.
Vergrösserung 35fach linear.

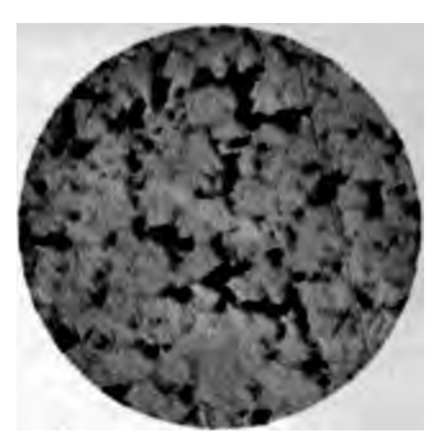


Fig. 2.
70% Sb. + 30% Bi.
Vergrösserung 35fach linear.

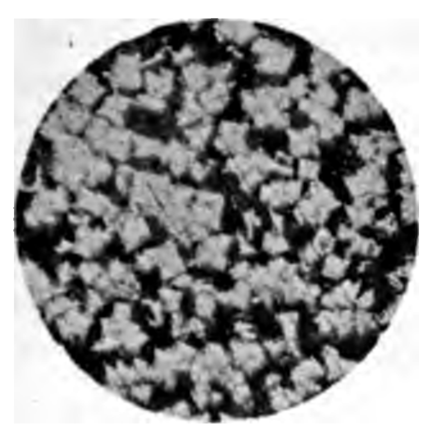


Fig. 3.
45% Sb. + 55% Bi.
Vergrösserung 35fach linear.

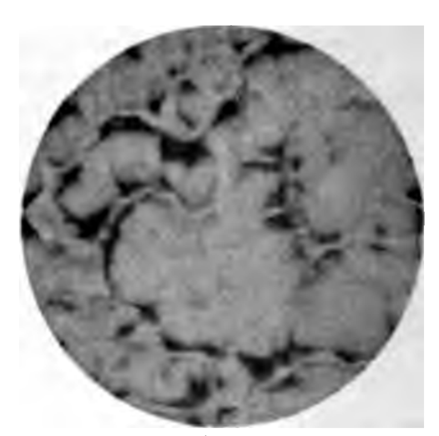


Fig. 4.
45% Sb. + 55% Bi.
Vergrösserung 35fach linear.

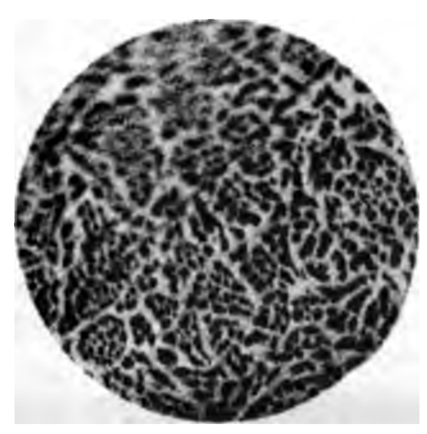


Fig. 5.
45% Sb. + 55% Bi.
Vergrösserung 250fach linear.

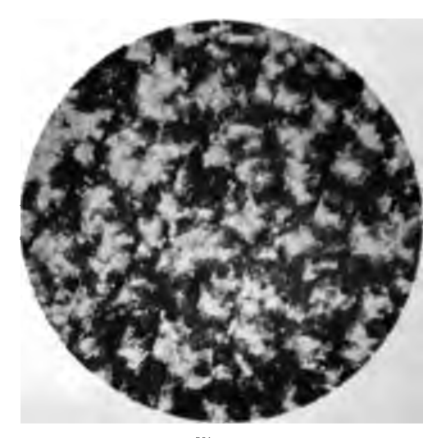


Fig. 6.
20% Sb. + 80% Bi.
Vergrösserung 35fach linear.

er & Tammann.








U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236581

